



TITLE:

NMRからみた超伝導「様々な超伝導体に対するNMR」(超伝導,重い電子系若手秋の学校,講義ノート)

AUTHOR(S):

小手川, 恒

CITATION:

小手川, 恒. NMRからみた超伝導「様々な超伝導体に対するNMR」(超伝導,重い電子系若手秋の学校,講義ノート). 物性研究 2012, 97(4): 898-924

ISSUE DATE:

2012-01-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169657>

RIGHT:

NMRからみた超伝導 「様々な超伝導体に対するNMR」

神戸大学大学院 理学研究科 小手川 恒

はじめに

今日、NMR (Nuclear Magnetic Resonance: 核磁気共鳴) は固体物理研究の中で欠かせない研究手法の一つとなっている。その特徴は核スピンを通して電子や格子の磁氣的、電氣的情報を静的ばかりでなく動的にも得ることができる点にあり、その応用範囲は広い。また、超伝導体に対してはフェルミ面の状態密度の変化を得ると共に、Knight shiftを通して超伝導対称性のスピン部分の情報も獲得できる点は突出した長所であり、超伝導研究において大いに活用されている。異方的超伝導が発見されてから30年余りになるが、特にこの10数年において多くの非従来型超伝導体が見つかり、NMRはその物性解明の一端を担っている。それらの超伝導体の中には従来の解釈で理解できるものもあれば、これまでの枠組みから抜け出したものも存在する。本講義ではNMRの基本的原理と共に様々な超伝導体の測定例を紹介し、NMRを用いる利点と共にNMRにおいてどこまでの議論が可能なのかを解説したいと思う。

1 NMRの基本原理

1.1 核スピンの相互作用

まずはNMRの共鳴現象について説明する。共鳴現象を起こすためには原子核がゼロで無い核スピン I を持たなければならない。そのため、NMRが可能な原子核の多くは質量数が奇数の同位体に含まれる。核スピン I に対して全角運動量 J 及び磁気モーメント μ_n は次のように書ける。

$$J = \hbar I \quad (1.1)$$

$$\mu_n = \gamma_n J = \gamma_n \hbar I \quad (1.2)$$

ここで、 γ_n は核磁気回転比である。核スピン I は原子核固有の値であり、多くの場合は $1/2$ から $9/2$ までの半整数である。磁場 $H_0(\parallel z)$ の下でゼーマン相互作用は

$$\mathcal{H}_z = -\mu_n \cdot H_0 \quad (1.3)$$

$$= -\gamma_n \hbar I \cdot H_0 \quad (1.4)$$

である。この時、エネルギー固有値は

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m \quad (1.5)$$

となる。 m は I の z 成分 I_z の固有値で $I, I-1, I-2, \dots, -I$ の $2I+1$ 個の状態を持つ。図1(b)に示すように $I=3/2$ の場合はゼーマン相互作用によって4つの準位が等間隔に分裂する。

この時、外部磁場 H_0 と垂直の x 軸方向に振動磁場 $H_1 \cos \omega t$ を加えると

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma_n \hbar H_1 I_x \cos \omega t \quad (1.6)$$

を摂動として、 $\omega \simeq \omega_0 = \gamma_n H_0$ の時に準位 m と $m \pm 1$ の間に遷移が起こる。これを核磁気共鳴という。図1(b)の場合は準位が4つに分裂しているため、 $m \leftrightarrow m \pm 1$ の遷移の選択則から3通りの遷移が可能であるが、準位が等間隔に分裂しており各遷移に必要な共鳴条件が等しいため、NMRスペクトルは1本のみ観測される。

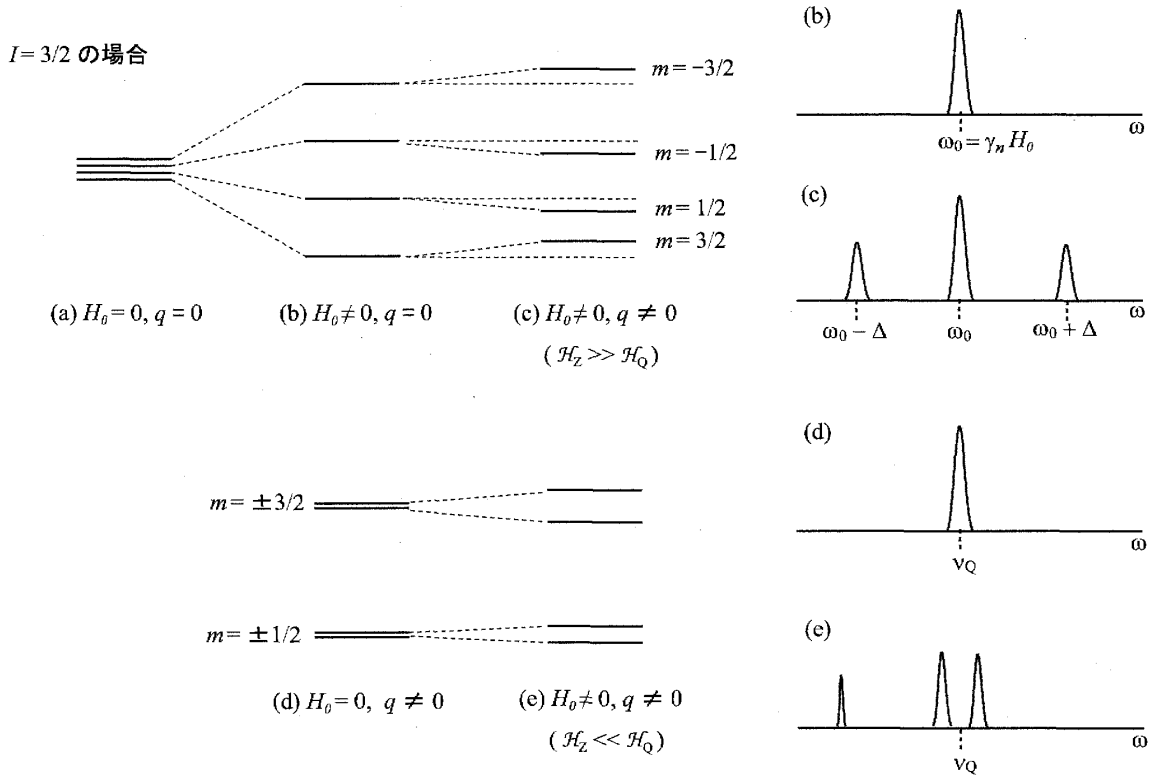


図 1: 核スピンの分裂と観測されるスペクトル。

核スピンの $I \geq 1$ の時には原子核は核四重極モーメント Q を持ち、結晶中の電場勾配と相互作用をする。その相互作用は

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} = \frac{\nu_Q}{6} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (1.7)$$

と表わされる。ここで電場勾配テンソルを V_{ij} として

$$eq = V_{zz}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.8)$$

である。原子核が立方対称の位置にある場合には $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ より $q = 0$ となり電場勾配が存在せず、四重極相互作用も無くなる。外部磁場がゼロで四重極相互作用のみが存在する場合は図 1(d) のように準位は分裂する。この相互作用の特徴は \pm の縮退を解かないことである。よって $I = 3/2$ の場合は $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ と $1/2 \leftrightarrow 3/2$ の遷移は同じ周波数で起こり、スペクトルは 1 本である。四重極相互作用がエネルギー分裂の主要な役割を占めているとき、共鳴現象を NQR (Nuclear Quadrupole Resonance) と呼ぶ。

多くの NMR 測定においてはゼーマン相互作用と四重極相互作用の両方が存在しており、合計の相互作用 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q$ を考える必要がある。以下、 $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_Q$ と $\mathcal{H}_z \ll \mathcal{H}_Q$ の場合について説明する。

(i) $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_Q$ の場合

\mathcal{H}_z に対して \mathcal{H}_Q を摂動として見なすと軸対称 ($\eta = 0$) の場合、1 次のエネルギーシフトは

$$E_m^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{ 3m^2 - I(I+1) \} \right] \quad (1.9)$$

で与えられる。ここで、 θ は磁場方向と電場勾配の主軸 V_{zz} 方向とのなす角である。これは図 1(c) のように $m = \pm 1/2$ と $m = \pm 3/2$ で異なるシフトを与えるため、各遷移幅が等間隔で無くなる。このため、スペクトルは 3 本観測される。この時の $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移に対するシフト Δ は

$$\Delta = \frac{\nu_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.10)$$

となる。1次のエネルギーシフトは $m = \pm 1/2$ の準位に対しては同じ大きさのエネルギーシフトを与えるため、 $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ の遷移（センターピーク）は影響を受けない。しかし2次摂動を考えるとセンターピークにもシフトが起こる。

(ii) $\mathcal{H}_z \ll \mathcal{H}_Q$ の場合

同様に $\eta = 0$ の場合、 \mathcal{H}_Q に対して \mathcal{H}_z を摂動として見なすと1次のエネルギーシフトは $m \neq \pm 1/2$ に対して

$$E_{\pm m}^{(1)} = \mp \gamma_n \hbar H_0 m \cos \theta \quad (1.11)$$

$m = \pm 1/2$ に対して

$$E_{\pm m}^{(1)} = \mp \frac{\gamma_n \hbar H_0}{2} \left[\cos^2 \theta + \left(I + \frac{1}{2} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

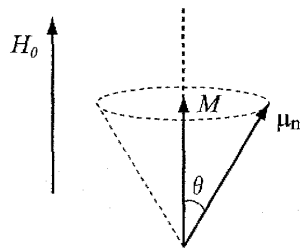
となり、図1(e)のように準位は分裂し、ゼロ磁場の時に一本であったスペクトルも分裂する。 $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ の遷移も可能になるため、 $\theta = 0$ のときは3本のスペクトルが観測されるが、 θ によっては $m = \pm 1/2$ の準位が混ざるため5本のスペクトルが観測されることになる。磁気相転移を持つ物質に対して NQR 測定を行うと常磁性状態は (d) に対応するスペクトル、磁気秩序状態では (e) に対応するスペクトルが観測される。NQR 測定は観測核位置での内部磁場の検知に有効であり、さらに電場勾配の主軸に対しての内部磁場方向も同定することが可能である。

1.2 磁場中での核スピンの運動

磁場中での核スピンの運動について古典的に考えてみる。磁場中で磁気モーメント μ_n には以下の式のようにトルクがはたらく。

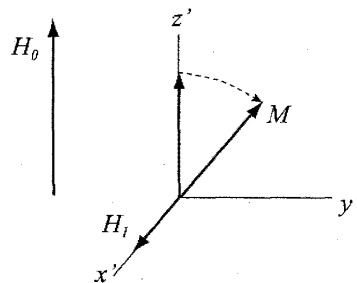
$$\frac{d\mu_n}{dt} = \mu_n \times (\gamma_n H_0) \quad (1.13)$$

このトルクにより磁気モーメントは磁場方向との一定の角度 θ を保ちながら歳差運動をする。(図2(a)) その時の角速度は $\omega_0 = \gamma_n H_0$ で与えられる。核の磁化 $M = \sum_i \mu_{n,i}$ を考えると磁場に垂直な成分は打ち消し合い、 M は磁場方向の成分のみを持つ。



(a) 実験室系における

磁気モーメントの歳差運動



(b) 回転系における H_1 周りの核磁化の運動

図 2: 磁気モーメントの磁場中での運動

この運動を角速度 ω_0 で回転する座標系（回転系）から見ると磁気モーメント μ_n は向きを変えずに静止する。さらに角速度 ω_0 の回転磁場 H_1 （実際には振動磁場）を静磁場 H_0 ($\parallel z$) に垂直に加えると、回転系では x' 方向に静止した有効磁場 H_1 がかかっていることになる。このとき、磁化 M は H_1 の周りを図2(b)のように $\omega_1 = -\gamma_n H_1$ の角速度で回転する。回転磁場 H_1 を $\omega_1 \Delta t = \pi/2$ となるような時間 Δt の間パルス的にかけると M は $x'y'$ 平面内に倒れる。これを $\pi/2$ パルスと呼ぶ。 $x'y'$ 平面内で倒れた状態でパルスを切ると M はしばらくのあいだ $x'y'$ 平面内で静止する。これを実験室系に戻すと磁化は xy 平面内で角速度 ω_0 で回転運動を続けることになり、そのためコイルに誘導電圧が生じる。この $\pi/2$ パルスのみによって生じる信号を Free Induction Decay (FID) と呼ぶ。その後時間の経過と共に、回転系において xy 平面内で静止した磁化 M は平衡状態に戻ろうと z 軸方向に回復するとともに、各モーメント μ_n は $x'y'$ 平面でばらけ、 M の $x'y'$ 成分は消失する。この z 方向への回復時間は核スピン—格子緩和時間（縦緩和時間） T_1 に相当し、 $x'y'$

面内の M の減衰時間は核スピンスピン緩和時間（横緩和時間） T_2^* に相当する。（ここでの横緩和時間は後に解説する T_2 とは厳密には異なるため T_2^* としておく。） T_2^* は内部磁場や電場勾配の不均一に相当する量であり、均一な試料では T_2^* が長く FID が観測可能であるが、重い電子系を含む強相関系物質では T_2^* が短いため FID が観測できない場合が多い。そのため、1.4 に述べるスピンエコー法を用いて信号を観測している。

1.3 核スピンスピン緩和時間 T_1

磁場によるゼーマン効果によって縮退が解けた各準位における核スピンの占有率について考え、 T_1 の物理的意味について説明する。図 3 に 2 準位系におけるスピン分布の時間変化を示す。

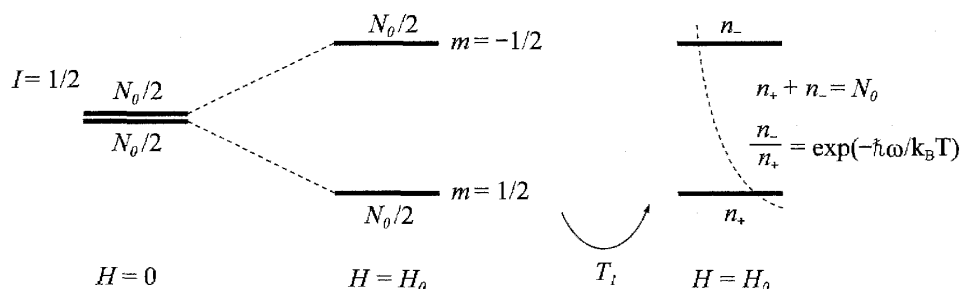


図 3: 核スピン分布の時間変化

磁場がゼロの状態では $m = \pm 1/2$ の準位は縮退し、核スピンの総数を N_0 としたとき、平衡状態では各準位の占有数は $N_0/2$ で等しい。そこに磁場 H_0 を加えると、 $m = \pm 1/2$ の縮退は解け、エネルギー差 $\hbar\omega_0 = \hbar\gamma_n H_0$ が生じる。最終的に各準位の占有数はボルツマン分布に従うが、磁場を加えた直後には $N_0/2$ の占有数が保たれている。この状態から平衡状態に至るまでの時間を与えるのが核スピンスピン緩和時間（または縦緩和時間） T_1 である。実際の測定では励起パルスによって励起状態を作るため定常磁場での測定が可能である。励起状態に占有した核スピンのエネルギーを電子系や格子系に受け渡すため、 T_1 は電子状態や格子振動についての情報を与える。磁性化合物における T_1 はおよそ msec くらいのオーダーになることが多いが、フェルミ面にギャップが開いた超伝導状態では T_1 が数時間になることもある。

1.4 スピンエコー法と核スピンスピン緩和時間 T_2

スピンエコー法は一般的に $\pi/2$ パルスと π パルスの 2 つのパルスを用いて信号を観測する手法である。[1] 核スピンスピン緩和時間 T_2 を理解するうえでも重要なのでこの章で説明する。

図 4 のように $\pi/2$ パルスで振動磁場を印加した後、時間 τ 経過後に π パルスを印加するとさらに τ 後、スピンエコーと呼ばれる信号が観測される。(a-e) は回転系で見た時刻ごとの磁化の運動である。初めに核磁気モーメントの和である磁化 M_0 は z 軸方向に向いている (図 a)。 $\pi/2$ パルスを回転座標における x' 軸方向に印加直後、 M_0 は y' 軸方向に倒れる (図 b)。この状態が維持されていれば磁化は実験室系で回転を続け、コイルに誘導電圧 (FID) が生じる。ここで、NMR スペクトルに示されているように試料内の不均一のため $\omega_0 = \gamma_n H_0$ の共鳴条件より $\delta H_{1,2}^z$ だけ余分に磁場を感じている 2 つの磁化成分 $\delta M_{1,2}$ について考える。 y' の負の方向に倒れていた $\delta M_{1,2}$ は $\delta H_{1,2}^z$ のために ω_0 の回転系から見てそれぞれ $\delta\omega_1 = \gamma_n \delta H_1^z$ と $-\delta\omega_2 = -\gamma_n \delta H_2^z$ の角速度で回転する。 δH^z には正負の様々な分布があるため、 δM の平均である M_0 は $x'y'$ 平面で減衰し FID もやがて消失する。図のように 2 つの $\delta M_{1,2}$ に注目すると、 τ の時間経過後にはそれぞれ $\theta_1 = \gamma_n \delta H_1^z \tau$ と $\theta_2 = -\gamma_n \delta H_2^z \tau$ だけ y' 軸からずれている。(図 c) この状態で π パルスを印加すると $\theta_{1,2}$ を維持しながら x' 軸周りに 180° 回転する。(図 d) その後、 $\delta M_{1,2}$ は角速度 $\delta\omega_{1,2}$ で回転し、 π パルス印加後 τ 経過すると、それぞれ θ_1, θ_2 だけ回転し、同時に y' 軸を通過する。つまり、この y' 軸を通過する時刻が δH^z の大きさに依らない。そのため、 δH^z の分布により、一度はバラバラになった様々な δM は一斉に y' 軸上で重なり、 $t = 2\tau$ の時だけ M_0 が y' 軸上に復活する。この時、コイルに誘導電圧が生じ、その信号をスピンエコーと呼ぶ。

以上の説明では τ がどれほど長くてもスピンエコーの強度は変化しないことになるが、実際には τ が長いほど信号は減少する。つまり、実際には δH^z は時間に依存するものであり、 2τ 後の位相のずれは

$$\Delta\theta(2\tau) = \theta_{0-\tau} - \theta_{\tau-2\tau} = \int_0^\tau \gamma_n \delta H^z(t) dt - \int_\tau^{2\tau} \gamma_n \delta H^z(t) dt \quad (1.14)$$

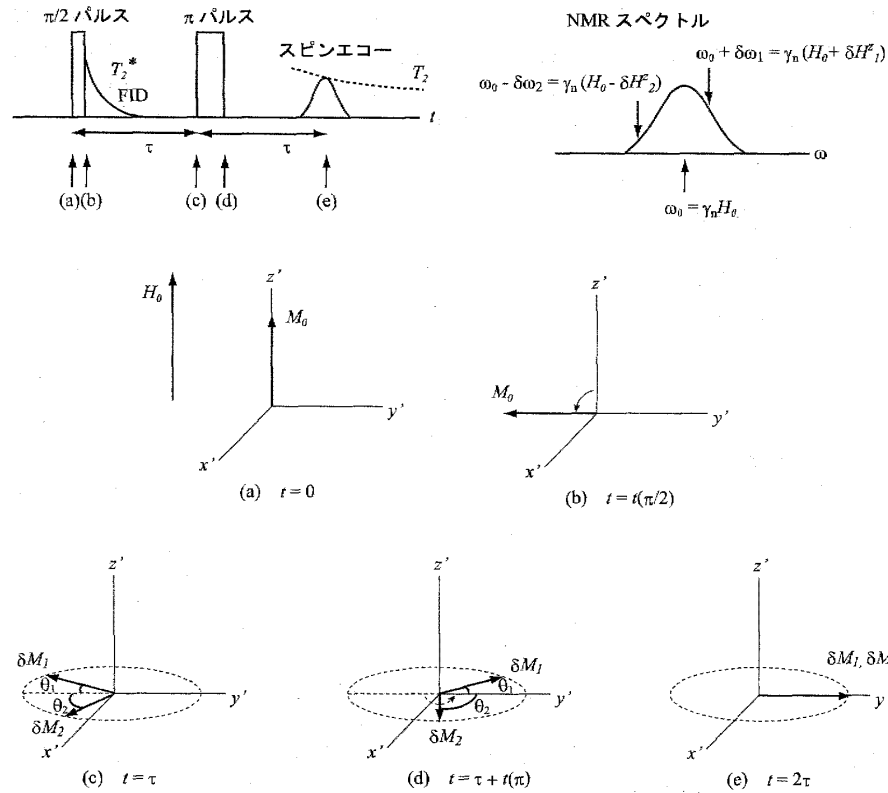


図 4: スピンエコー法

と表わされる。ここで、回転系との位相のずれが $0 - \tau$ と $\tau - 2\tau$ の間で異なれば、 2τ の時に磁化は y' 軸上に存在しておらず、そのためスピンエコーは小さくなる。一般にはこのスピンエコーの 2τ に対する減衰時間を T_2 と呼んでいる。つまり、 T_2 は共鳴条件の時間的変動を意味する量である。典型的には τ は数十 μsec のオーダーなので、 $1/T_2$ はその時間スケールの共鳴条件の揺らぎ、つまり量子化軸方向の内部磁場や電場勾配の揺らぎに対応する。対して、先に述べた FID の減衰に寄与する T_2^* は時間依存しない δH^2 の分布を含んでおり、試料の均一度にも依存する。

1.5 shift の分類

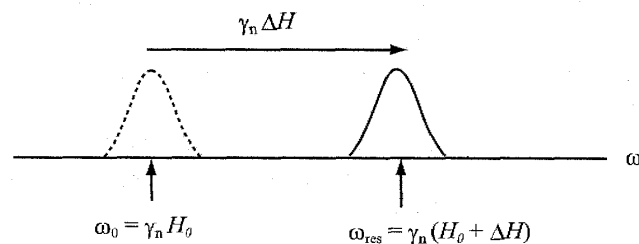


図 5: NMR スペクトルの shift

核スピンは電子との相互作用が無い状態では $\omega_0 = \gamma H_0$ の共鳴条件を持つが、物質中の核スピンが感じる磁場は外部磁場 H_0 に加えて内部の電子が作る余分な磁場を感じる。その静的な成分を ΔH とすると、実際に信号を観測する共鳴周波数 ω_{res} は

$$\omega_{\text{res}} = \gamma_n (H_0 + \Delta H) \quad (1.15)$$

$$= \gamma_n (1 + K) H_0 \quad (1.16)$$

$$K \text{ or } \sigma = \frac{\omega_{\text{res}} - \omega_0}{\omega_0} \quad (1.17)$$

となり、図5のように本来の共鳴周波数 $\omega_0 = \gamma H_0$ からずれる。shift の大きさ K もしくは σ は上の式のように決まる。このシフトを与える起源は以下のように分類される。

- (a): 閉殻電子の軌道内のラーモア運動による反磁性 σ_{dia}
- (b): 閉殻構造を持つ電子軌道の基底状態と励起状態の非対角項から生じる軌道磁気モーメントの効果 σ_p
- (c): 伝導電子による反磁性 K_{dia}
- (d): 原点での存在確率を持つ s 電子が寄与するフェルミの接触相互作用 K_F
- (e): 電子スピンと核スピンの磁気双極子相互作用 K_{dip}
- (f): p, d, f 電子の分極が引き起こす内殻 s 電子の空間分布の変化による内殻偏極 K_{cp}
- (g): (b) と同様の機構であるが、磁性元素の van Vleck 磁性による軌道磁気モーメントの効果 K_{orb}

上記のシフトのうち一般に (a),(b) を chemical shift と呼び典型的に $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度の大きさになる。(c-g) を Knight shift と呼んでおり、磁性化合物では 10^{-3} 以上となることが多い。Knight shift のうち (d-f) が一般にスピン磁化率に比例するため $K_s = K_F + K_{\text{dip}} + K_{\text{cp}}$ と表わし温度依存性を持つ。残りは温度に依存しない、もしくは温度依存性は小さい。磁性化合物では chemical shift 及び K_{dia} は K_s や K_{orb} に比べて小さくなり無視できる。

1.6 核スピンと電子の相互作用（超微細相互作用）

核スピンと電子の磁気的な相互作用を超微細相互作用といい、NMR の shift の原因となる。原子核位置を原点に取り、電子の座標を r とすると、核磁気モーメント μ_n による磁場 $H_n(r)$ 及びベクトルポテンシャル $A_n(r)$ は

$$H_n(r) = \nabla \times A_n(r) \quad (1.18)$$

$$A_n(r) = \nabla \times \frac{\mu_n}{r} = \frac{\mu_n \times r}{r^3} \quad (1.19)$$

と表わされる。これと電子の運動量 p とスピン s との相互作用は電子の磁気回転比 $\gamma_e = e/2mc$ を用いて

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(p + \frac{e}{c} A_n \right)^2 + \gamma_e \hbar s \cdot \nabla \times A_n \quad (1.20)$$

であり、相互作用が無い場合 ($A_n = 0$) との差は

$$\mathcal{H}_n = \frac{e}{2mc} \left(p \cdot A_n + A_n \cdot p + \frac{e}{c} A_n^2 \right) + \gamma_e \hbar s \cdot \nabla \times A_n \quad (1.21)$$

である。ここで、

$$\nabla \times A_n(r) = \nabla \times \nabla \times \frac{\mu_n \times r}{r^3} = \nabla \left(\nabla \cdot \frac{\mu_n \times r}{r^3} \right) - \nabla^2 \frac{\mu_n \times r}{r^3} \quad (1.22)$$

を用いると

$$\mathcal{H}_n = \frac{e}{mc} p \cdot \frac{\mu_n \times r}{r^3} + \gamma_e \hbar \left[(s \cdot \nabla)(\mu_n \cdot \nabla) \frac{1}{r} - \frac{1}{3} s \cdot \Delta \frac{\mu_n}{r} \right] - \frac{2}{3} \gamma_e \hbar s \cdot \Delta \frac{\mu_n}{r} + \frac{e^2}{2mc^2} A_n^2 \quad (1.23)$$

となる。

第1項は $r \times p = \hbar l$ を用いて

$$\mathcal{H}_l = \frac{e}{mc} p \cdot \frac{\mu_n \times r}{r^3} = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \frac{l \cdot l}{r^3} \quad (1.24)$$

と書かれる、これは核スピンと電子の軌道角運動量との相互作用であり、 $l \geq 1$ の p, d, f 電子が寄与する。

第2項と第3項は電子スピンと核スピンの相互作用である。第2項は

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \gamma_e \hbar \left[\frac{s \cdot \mu_n}{r^3} - 3 \frac{(s \cdot r)(r \cdot \mu_n)}{r^5} \right] \quad (1.25)$$

となり、これは古典的な磁気双極子相互作用であり $r \neq 0$ で効果がある。第3項は

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(r) \quad (1.26)$$

を用いて

$$\mathcal{H}_F = \frac{8}{3} \pi \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

となる。これはフェルミの接触相互作用と呼ばれ、原点に存在確率を持つ s 電子のみが寄与する。単位体積で規格化された電子の波動関数を

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.28)$$

とすると、フェルミの接触相互作用によるエネルギーは電子に対する和をとって

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left\langle \psi_{\mathbf{k}}^* \left| \frac{8}{3} \pi \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{r}) \right| \psi_{\mathbf{k}} \right\rangle \quad (1.29)$$

である。単位体積当たりのパウリ常磁性磁化率を χ_s とするとその磁化は

$$-\gamma_e \hbar \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \langle \psi_{\mathbf{k}}^* | s_{z\mathbf{k}} \delta(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \chi_s H_0 \quad (1.30)$$

なので

$$\Delta E = -\frac{8}{3} \pi \gamma_n \hbar I \chi_s H_0 |u_{k_F}(0)|^2 \quad (1.31)$$

となり、そのシフトは

$$K_F = \frac{\Delta H}{H_0} = -\frac{\Delta E}{\gamma_n \hbar I H_0} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_{k_F}(0)|^2 \rangle \chi_s \quad (1.32)$$

と表わされる。単純な金属の場合に磁化率はパウリ常磁性に相当し $\chi_s = 1/2(\gamma_e \hbar)^2 N(E_F)$ とすると

$$K_F = \frac{4\pi}{3} (\gamma_e \hbar)^2 \langle |u_{k_F}(0)|^2 \rangle N(E_F) \quad (1.33)$$

となり、Knight shift は状態密度に比例することが分かる。

同様に K_{dip} 、 K_{cp} もすべてスピン磁化率 χ_s に比例するため、核スピンと電子の間の超微細相互作用定数のうちこれに寄与する部分を A_s とすると、まとめて

$$K_s = K_F + K_{\text{dip}} + K_{\text{cp}} = A_s \chi_s \quad (1.34)$$

と書ける。遍歴磁性体でも χ_s は状態密度に比例するので、 $K_s \propto N(E_F)$ となることが分かる。

1.7 金属の場合の緩和率と Korringa の関係

金属の場合は伝導電子が緩和の役割を担う。緩和過程において伝導電子は核スピンとスピンを交換し、運動量を $\hbar \mathbf{k}$ から $\hbar \mathbf{k}'$ 変化させる。 s バンドが寄与する場合を考えると、その相互作用はフェルミの接触相互作用

$$\mathcal{H}_F = \frac{8}{3} \pi \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

であり、スピンの向きによって電子のエネルギーが変わらないとすると、核スピンが $m \rightarrow n$ へ、同時に電子スピンの $\sigma \rightarrow \sigma'$ 、電子の波数が $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ に遷移する確率は

$$W = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \right)^2 (\langle m | \mathbf{I} | n \rangle \cdot \langle \sigma | \mathbf{s} | \sigma' \rangle |u_{\mathbf{k}}|^2)^2 \delta(E_m + E_{\mathbf{k}} - E_n - E_{\mathbf{k}'}) \quad (1.36)$$

$$= \int \int \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \right)^2 (\langle m | \mathbf{I} | n \rangle \cdot \langle \sigma | \mathbf{s} | \sigma' \rangle |u_{\mathbf{k}}|^2)^2 \delta(E_m + E_{\mathbf{k}} - E_n - E_{\mathbf{k}'}) \\ \times N(E_{\mathbf{k}}) N(E_{\mathbf{k}'}) f(E_{\mathbf{k}}) \{1 - f(E_{\mathbf{k}'})\} dE_{\mathbf{k}} dE_{\mathbf{k}'} \quad (1.37)$$

と表わされる。ここで、状態密度とフェルミ分布関数は \mathbf{k} の占有・ \mathbf{k}' の非占有で遷移確率が制限されるため現れる。 $E_{\mathbf{k}} \simeq E_{\mathbf{k}'}$ 、及び $E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} \ll E_m - E_n$ とすると

$$f(E_k)\{1-f(E_k)\} \simeq -k_B T \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \simeq k_B T \delta(E-E_F) \quad (1.38)$$

$$E_m + E_k - E_n - E_{k'} \simeq E_k - E_{k'} \quad (1.39)$$

とすることができ、これらを用いると

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \frac{64}{9} \pi^3 \gamma_n^2 \gamma_e^2 \hbar^3 |u_{k_F}(0)|^4 N^2(E_F) k_B T \quad (1.40)$$

と $1/T_1 T$ が状態密度の 2 乗に比例する関係が得られる。Knight shift (1.33) とあわせると (フェルミ接触相互作用のシフト K_F をスピンの寄与 K_s として表わす。)

$$T_1 T K_s^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \quad (1.41)$$

という関係が得られる。この関係を Korringa の関係という。[2]

この関係は電子相関が弱い場合に成り立ち、電子相関を乱雑位相近似で取り入れた結果は以下になる。[3]

$$T_1 T K_s^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \frac{1}{K(\alpha)} \quad (1.42)$$

$$K(\alpha) = (1-\alpha)^2 \left\langle \left[1 - \alpha \left(\frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega \sim 0)}{\chi_0} \right) \right]^{-2} \right\rangle_{\text{FS}} \quad (1.43)$$

ここで、 $K(\alpha)$ は相互作用パラメタ α に依存する量であり、 $\langle \rangle_{\text{FS}}$ はフェルミ面上における平均を表わす。相関が無い場合は $\alpha = 0$ であり、 $K(\alpha) = 1$ となって通常の Korringa の関係となる。相関を取り入れると $\chi(\mathbf{q})$ が $q = 0$ にピークを持つ自由電子の場合は $K(\alpha) < 1$ となる。強磁性的な相互作用が強くなるとさらに $K(\alpha)$ は小さくなり、逆に反強磁性的な相互作用が強くなると $K(\alpha) > 1$ となる。つまり、Knight shift のスピン部分と $1/T_1$ との比較から磁気相関の q 依存性についての議論が可能である。

1.8 緩和率の一般的表記

T_1 の一般的な表記について考える。電子系が核スピンに及ぼす磁場を時間変化する $\delta \mathbf{H}(t)$ とすると

$$\mathcal{H}' = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}(t) = -\gamma_n \hbar \left[I_z \delta H^z(t) + \frac{1}{2} \{ I^+ \delta H^-(t) + I^- \delta H^+(t) \} \right] \quad (1.44)$$

の相互作用によって緩和が起きる。この中で $I^+ \delta H^-(t) + I^- \delta H^+(t)$ は核スピンの $m \leftrightarrow m+1$ の遷移を引き起こすため、緩和に寄与する。また、この式から T_1 と関連する内部磁場の揺らぎは (外部磁場方向や電場勾配の主軸方向で決まる) 量子化軸に垂直な成分であることが分かる。 $m \rightarrow m+1$ の遷移確率を W_{+-} とし、 $m+1 \rightarrow m$ の遷移確率を W_{-+} とすると $1/T_1$ は

$$1/T_1 = W_{+-} + W_{-+} \quad (1.45)$$

と表わされる。この遷移確率を摂動計算することによって以下の式を得る。[4]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H^-(t) \delta H^+(0) \} \rangle \exp(-i\omega_0 t) dt \quad (1.46)$$

ここで、 $\{ \}$ は $\{AB\} = (AB + BA)/2$ を意味する。さらに $\mathbf{AI} \cdot \mathbf{S} = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}$ とし、揺動散逸定理 [5] を用いることによって

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (1.47)$$

と表わす形も一般的である。ここで、 A_q は q 依存する超微細相互作用定数、 $\chi''_{\perp}(q, \omega)$ は動的複素磁化率の横成分である。また、 T_2 に関しても同様に以下の式を得る。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H^z(t) \delta H^z(0) \} \rangle dt \quad (1.48)$$

第1項は T_1 により核磁化を量子化軸方向に回復させるために $x'y'$ 平面成分の減少を表わしている。第2項は z 方向の磁場により位相のずれが生じる効果を表わしている。しかし、第2項は周波数ゼロの静的な成分も含んでおり、スピンエコーの減衰率 $1/T_2$ よりむしろ FID の減衰率 $1/T_2^*$ を表わしている。 $\omega \rightarrow 0$ の極限をとって

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\parallel}(q, \omega)}{\omega} \quad (1.49)$$

とする方がスピンエコーの減衰によって得られる測定量に近い。

2 超伝導体における Knight shift

Knight shift のスピン部分 K_s はスピン磁化率 χ_s に比例し、超伝導状態でスピン 1 重項状態が形成されると $T \rightarrow 0$ で $K_s \propto \chi_s \rightarrow 0$ に減少する。スピン 3 重項状態であれば対スピンの方向と印加磁場の方向により Knight shift が減る場合と減らない場合に分類される。このため、Knight shift は超伝導対称性のスピン部分についての情報を与える重要な測定量である。 T_c 以下の有限温度では熱的に励起した電子がスピン磁化率に寄与するため、スピン磁化率に比例した K_s は

$$K_s \propto \chi_s = -4\mu_B^2 \int_0^{\infty} N_S(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (2.1)$$

と表わされる。ここで、超伝導状態の状態密度 $N_S(E)$ は常伝導状態のフェルミエネルギーの状態密度を N_0 として次のように与えられる。

$$N_S(E) = \frac{N_0 E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (E \geq \Delta) \quad (2.2)$$

$$= 0 \quad (0 < E < \Delta) \quad (2.3)$$

ここで、 Δ は超伝導ギャップの大きさと $f(E)$ はフェルミ分布関数である。

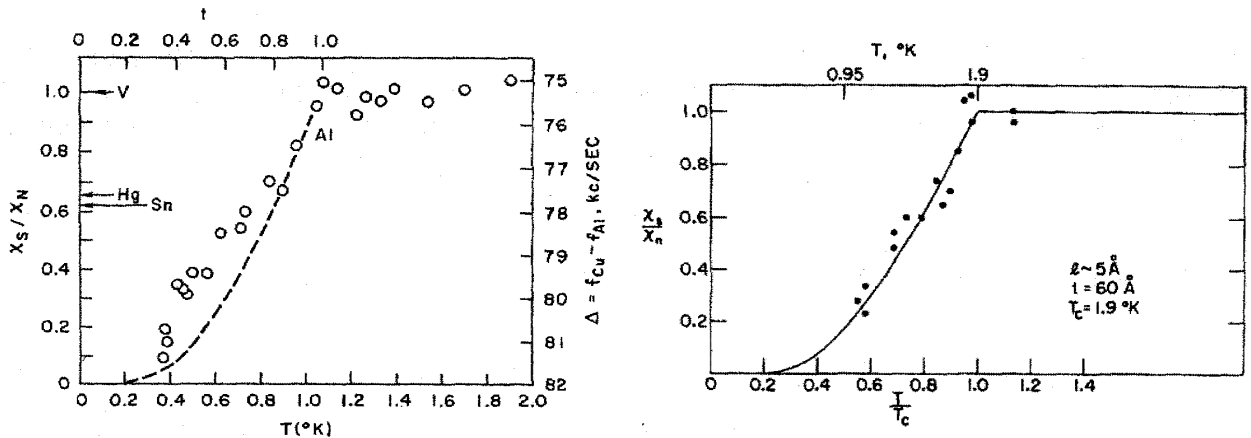


図 6: Al 薄膜の超伝導状態における Knight shift の温度依存性 [6] (左) [7] (右)

図 6 に Al のフィルムを用いて測定された超伝導状態の Knight shift を示す。[6] これは 1967, 69 年に公表された結果であるが、当時は第一種超伝導体で測定が行われており、磁場を試料内部に侵入させるため微粒子が用いられていた。微

粒子にしたことによって生じた乱れが不純物散乱を生み、それが原因で Knight shift が有限に残る問題があったが、Al のフィルムを用いることにより $T \rightarrow 0$ で $\chi_s \rightarrow 0$ が確かめられた。第二種超伝導体の渦糸状態であれば、磁場は試料中に容易に侵入するので測定上の困難さは大きく緩和されるが、超伝導による反磁性 shift の見積りは必要になる。

後に述べる異方的超伝導の場合は超伝導ギャップが \mathbf{k} 空間で角度依存性を持つため、 $\Delta(\theta, \phi)$ となる。この関数を上の式の Δ に置き換えてやれば異方的超伝導の際の Knight shift の温度依存性が得られる。

2.1 秩序変数とパリティ

超伝導秩序変数は一般に 2×2 行列で表わされる。スピン 1 重項の場合は $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) = 0$ である。

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

スピン 3 重項の場合は $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k})$ 、 $\Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k})$ 、 $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_0$ の 3 種類のギャップ関数が存在し、 $S_z = 1 : |\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $S_z = -1 : |\downarrow\downarrow\rangle$ 、 $S_z = 0 : (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ を基底としたとき、 $S = 1$ の状態は

$$|\Psi\rangle = \Delta_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.5)$$

であることを表わしているが、以下のようにスピン量子化軸と垂直に z 軸を持つ \mathbf{d} ベクトルを導入するのが一般的である。つまり、

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) = |x\rangle \quad (2.6)$$

$$\frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) = |y\rangle \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = |z\rangle \quad (2.8)$$

とすると、

$$|\Psi\rangle = \Delta_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \sqrt{2}(d_x(\mathbf{k})|x\rangle + d_y(\mathbf{k})|y\rangle + d_z(\mathbf{k})|z\rangle) \quad (2.9)$$

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

となり、ギャップ関数が $l = 1$ の球面調和関数に対応させた表現に書き換えることが出来る。このとき、準粒子のエネルギーは

$$E = \sqrt{\epsilon_k^2 + \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|} \quad (2.11)$$

となる。 $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \neq 0$ のときはノンユニタリー状態といいフェルミ面上でスピンの違うクーパー対のギャップの大きさが異なる。

固体においては \mathbf{d} ベクトルはスピン-軌道相互作用があるため、特定の結晶軸に固定されている。しかしながら、Knight shift でクーパー対のスピン対称性を調べる際には磁場を印加する必要がある。磁場中では磁場と \mathbf{d} ベクトルによるエネルギー

$$E \sim \frac{1}{2}\chi_s |\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}|^2 \quad (2.12)$$

が生じる。[8] これは \mathbf{d} ベクトルは磁場に対して垂直になる方が安定であることを意味している。つまり、 \mathbf{d} ベクトルの向きは対スピンに働くスピン-軌道相互作用の強さと磁場の大きさに大小関係に依存する。

(1) 平行スピン対の場合: $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$

対スピンが感じるスピナー軌道相互作用が小さければ対スピンの量子化軸は磁場方向 ($d \perp H$) になり K_s は超伝導状態でも減少しない。スピナー軌道相互作用が大きければ対スピンの量子化軸は結晶の任意方向に固定され、 $d \parallel H$ の場合には対スピンは磁場と垂直になり磁化率に寄与しないため K_s は 0 まで減少する。

(2) 3 重項スピン対の場合: $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$

磁場をどの方向にかけてもスピン量子化軸に対して $S_z = 0$ に対応する $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ が存在するため K_s は $1/3$ だけ減少する。

2.2 UPt₃ の測定例

スピン 3 重項超伝導の例として UPt₃ の結果を紹介する。[9, 10, 11] UPt₃ は 1980 年代にその超伝導が発見されて以来、現在でも精力的に研究がなされている物質であり、固体として初めてスピン 3 重項が確認された物質である。

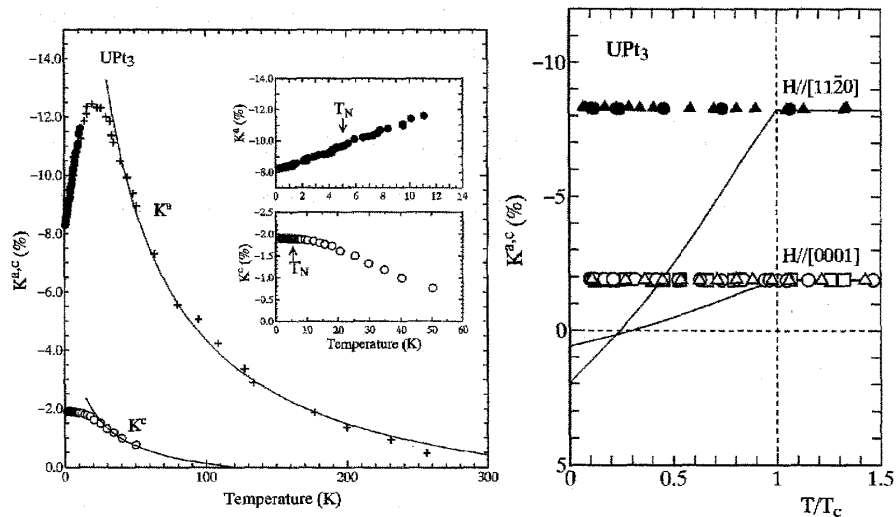


図 7: UPt₃ の Knight shift の温度依存性 [10]

まず、Knight shift のうちスピン磁化率に比例する K_s と Van Vleck 常磁性から由来する温度依存しない K_{orb} を分離して見積る必要がある。Knight shift の温度変化とバルクの磁化率の温度変化を比較する、いわゆる $K - \chi$ プロットが一般的である。もしくは図 7 のように K_s がキュリー・ワイス則に従うとして温度依存する部分を見積もると T_c において $H \parallel a$ と $H \parallel c$ に対してそれぞれ $K_s^a \sim -10.25\%$ と $K_{orb}^a \sim -1.95\%$ 及び $K_s^c \sim -2.61\%$ 、 $K_{orb}^c \sim -0.7\%$ と見積もられる。図 7 のように $[11\bar{2}1]$ 方向 (a 方向) と $[0001]$ 方向 (c 方向) の K_s は共に T_c 以下で全く減少していない。実線は各磁場方向に対する K_s の大きさをを用いた d 波超伝導の計算結果であり、測定結果との大きなずれがあり 3 重項超伝導を支持する結果である。[10]

その後、さらに詳しく磁場方向も含めた磁場依存性を調べた結果が図 8 である。[11] 便宜上、 $[1\bar{1}00]$ 方向を b 方向と記述し、 d ベクトルを結晶軸に対応させて $d = (d_a, d_b, d_c)$ とする。UPt₃ では磁場-温度相図上で A, B, C と書かれた 3 つの相が出現することが分かっている。³He でも同様に磁場中で多重相図が出現するように、これは 1 重項に比べて多くの自由度を持つ 3 重項超伝導の特徴である。NMR の結果は単純で、相図上の色が塗られた部分で K_s が減少し、それ以外では K_s は不変である。 $d \parallel H$ のときに Knight shift が減少することを考慮し、結果をまとめると以下ようになる。

・ A 相: Knight shift が減少するのは $H \parallel b$ のみ。秩序変数は d_b のみで記述される。

・ B 相: $H \parallel b$ の時と、 $H \parallel c$ の低磁場領域においてのみ Knight shift の減少が確認される。秩序変数は d ベクトルが b 軸と c 軸に固定された $d_b + id_c$ (ノンユニタリー状態) と提案されている。 $H \parallel c$ の高磁場領域で shift が消えたのはスピナー軌道相互作用が弱く、磁場のエネルギーが打ち勝ったため d ベクトルが c 軸と垂直になったと考えられる。つま

り、ここでは $d_b + id_a$ と解釈されている。¹

・C相：どの方向の磁場でも Knight shift は減少しない。 $H \parallel a$ と $H \parallel b$ では d_c であり、 $H \parallel c$ ではB相同様に磁場によるエネルギーがスピン-軌道相互作用に打ち勝って d_a と考えれば説明できる。

これらの結果により、 UPt_3 がスピン3重項超伝導体であることが結論付けられている。しかしながら、磁場方向によっては大きな K_s の減少が期待されるにもかかわらず、減少した K_s はわずかに0.1%程度であり、 $K_s^c \sim -2.61\%$ に比べるとはるかに小さい。この理由としてスピン-軌道相互作用が小さく d ベクトルが完全に結晶に固定されていない可能性、 $U-4f^2$ の結晶場状態により磁化率に含まれる準粒子の寄与が少ない可能性 [12] などが考えられるが、現在のところ解決していない問題である。

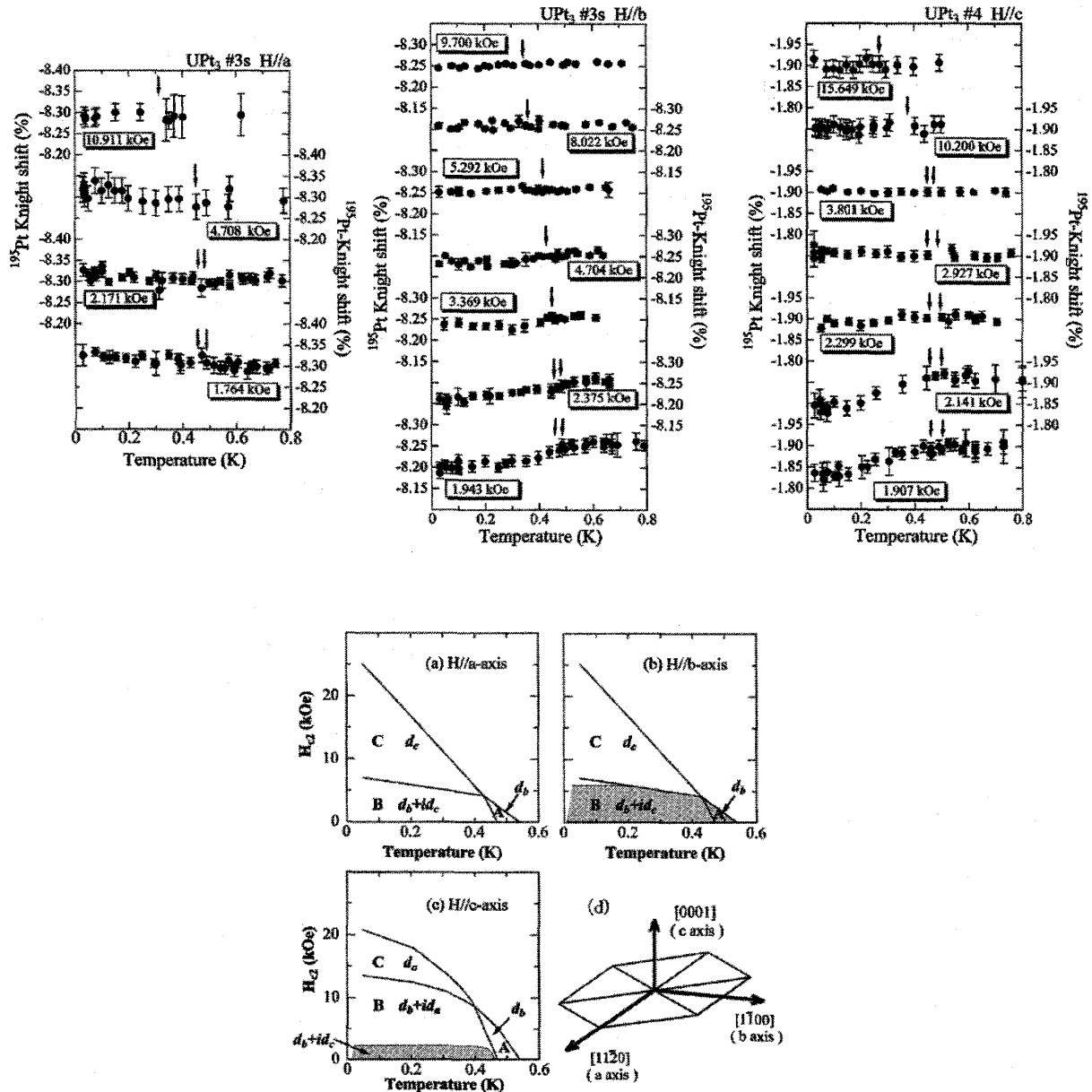


図 8: UPt_3 の様々な磁場方向に対する Knight shift の変化、および相図 [11]

¹NMR の当時の解釈では B 相の秩序変数は $d_b + id_c$ のノンユニタリー状態となっているが、ユニタリー状態でも Knight shift を説明できることが論文 [8] に指摘されている。現在、種々の実験結果は B 相での自発磁化の存在に否定的であるため、 $d_b + d_c$ のユニタリー状態が実現していると考えられている。

2.3 Sr_2RuO_4 の測定例

スピン3重項超伝導として有名な Sr_2RuO_4 の結果を示す。[13, 14] この超伝導対称性は ^3He の ABM 状態と同じ平行スピン対であり、 d ベクトルは結晶の c 軸に固定されていると考えられている。初めに行われたのは $H \perp c$ に対する ^1H サイトの測定である。[13] 図9のように磁場中では ^1H サイトは非等価な2サイトが存在するため、両方について解析が行われている。 K_s の見積もりには $K - \chi$ プロットが行われており、その見積られた K_s に対して Knight shift は全く減少しない。 $H \perp c$ であれば $H \perp d$ となり、 K_s が減らないことと矛盾しない。その後、Ru 核を用いて $H \parallel c$ の測定が行われている。[14] c 軸方向の H_{c2} が低いいため非常に低い磁場で行われた困難な実験であるが、右図のように $H \parallel c$ においても Knight shift が減らないことが確認された。 $H \parallel d$ であれば K_s が減るはずであるが、そうならないことは、対スピンに働くスピン-軌道相互作用が弱いため d ベクトルの回転が起きていると解釈されている。

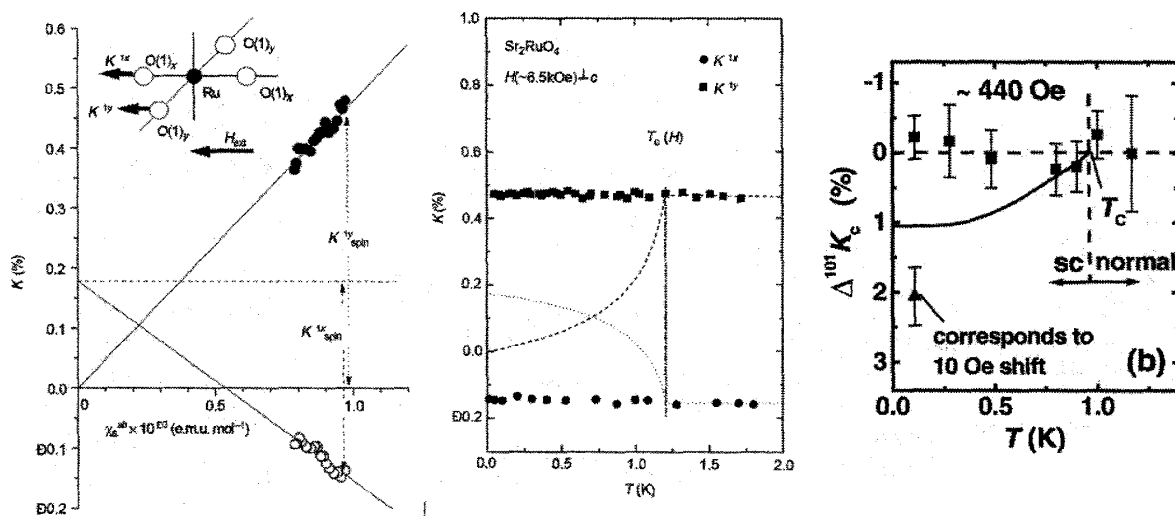


図9: $H \perp c$ と $H \parallel c$ に対する Sr_2RuO_4 の Knight shift の温度依存性 [13, 14]

同様に UNi_2Al_3 においても Knight shift の減少が無いことが確認されており、スピン3重項超伝導体と同定されている。[15] さらに最近ではいくつかの空間反転対称性のない超伝導体でも同様の Knight shift が減らない振る舞いが観測されている。[16, 17, 18] 空間反転対称性のない結晶ではスピン1重項と3重項が混ざった状態になっていると考えられているため、これらは単純なスピン3重項状態とは異なる可能性があるが、空間反転対称性の欠如が引き起こす特異な超伝導状態を示す結果であり興味深い。

3 超伝導体における $1/T_1$

3.1 BCS 超伝導体

超伝導状態での $1/T_1$ は超伝導準粒子による緩和であり以下の式のように与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \left\{ \left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'} \right) N_S(E) N_S(E') \right\} \times f(E) (1 - f(E')) dE dE' \quad (3.1)$$

$1 + \Delta^2/EE'$ は磁気緩和におけるコヒーレンス因子であり、超伝導準粒子においては $(k \uparrow) \rightarrow (k' \downarrow)$ の散乱と $(-k' \uparrow) \rightarrow (-k \downarrow)$ の散乱が独立ではなくなるために生じる。なおスピン反転を伴わない四重極緩和の場合には $1 - \Delta^2/EE'$ となることが知られている。 $E \simeq E'$ と見なすと

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \int_0^\infty [N_S^2(E) + M_S^2(E)] f(E) (1 - f(E)) dE \quad (3.2)$$

$$N_S(E) = \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}, \quad M_S(E) = \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (3.3)$$

となる。ここでコヒーレンス因子に起因する $M_S(E)$ を異常状態密度という。 $N_S(E)$ と $M_S(E)$ はともに $E \simeq \Delta$ で発散することが分かる。 T_c 直下は Δ が小さいことと $f(E \simeq \Delta)$ が大きいことから発散の影響を受け $1/T_1$ は大きく増大する。通常、金属では格子振動による緩和率は小さいため、緩和は式 (3.2) だけで議論できる。 $1/T_1$ は状態密度の 2 乗に比例する項のみで表わされており、状態密度に比例する K_s に加えて温度依存しない K_{orb} を持つ Knight shift とは対照的である。超伝導対称性の議論には熱励起が抑えられた低温における測定量の高精度の解析が必須であり、その際に準粒子以外の寄与が測定量に含まれていれば、その見積りの精度が解析に大きな影響を与える。このことが $1/T_1$ を超伝導対称性の議論に用いる大きな理由であり、比熱が電子比熱に加えて格子比熱や核比熱を含んでいることを考慮すれば、この点では $1/T_1$ の方が有利である。

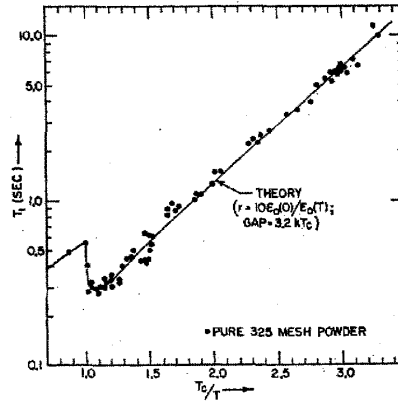


図 10: Al の $1/T_1 T$ の温度依存性を示すアレニウスプロット [19]

図 10 に益田－Redfield によって測定された Al の T_1 の温度依存性を示す。[19] すでに Hebel と Slichter によって T_c 直下のコヒーレンスピークは観測されていたが、[20] 彼らは ^3He 温度までの測定を行い T_1 の指数関数的な温度依存性も確かめることに成功している。 T_c 直下には $1/T_1$ の増大 (T_1 の減少) が確認できる。この $1/T_1$ の増大のことをコヒーレンスピーク、または最初の観測者にちなんで Hebel-Slichter ピークと呼ぶ。これらの研究は 1960 年前後に行われており、Al の Knight shift も含めて BCS 理論を検証する上で重要な結果である。また、3 重項超伝導、異方的超伝導ではコヒーレンス因子は消えるため、コヒーレンスピークの有無は超伝導対称性の同定において大きな役割を持つ。

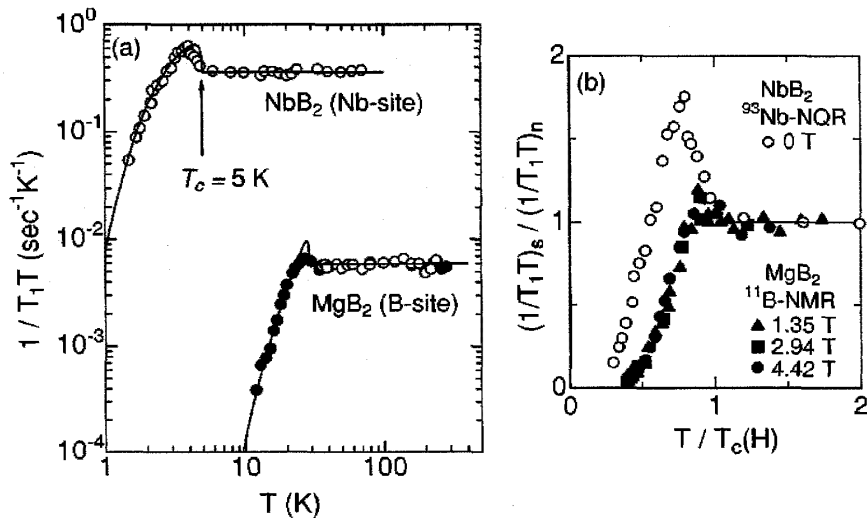


図 11: MgB_2 と NbB_2 の $1/T_1 T$ の温度変化 [21]

多くのBCS超伝導体ではコヒーレンスピークが観測されるが、実際は式3.2を用いて計算されるほど増大は大きくない。おおよ5倍ほどの $1/T_1T$ の増大が計算で得られるが、実際には2倍以下となる場合が多い。それはバンド構造や電子-格子相互作用の異方性に起因した超伝導ギャップの異方性のために $E \sim \Delta$ での状態密度の発散が抑えられること、熱的ぼやけにより同様に状態密度の発散が抑えられること、格子振動による散乱のため準粒子の寿命が短くなることなどが原因であると考えられている。最後の効果は超伝導が強結合の場合に顕著になる。図11に強結合の場合として MgB_2 の結果を示す。[21] 超伝導ギャップは $1/T_1$ から $\Delta_0/k_B T_c = 2.5$ と見積もられており、強結合であることを示している。加えて T_c が39 Kと高いことから熱的なぼやけもコヒーレンスピークを抑制させる原因となっており、結果として $1/T_1T$ の増大はわずかである。それに対して NbB_2 は $\Delta_0/k_B T_c = 1.43$ と弱結合であり、 T_c も低い。このような場合にはコヒーレンスピークはかなり雄大に観測される。強結合の結果としてコヒーレンスピークが抑えられる例としては $\text{TiMo}_6\text{Se}_{7.5}$ も典型例である。[22]

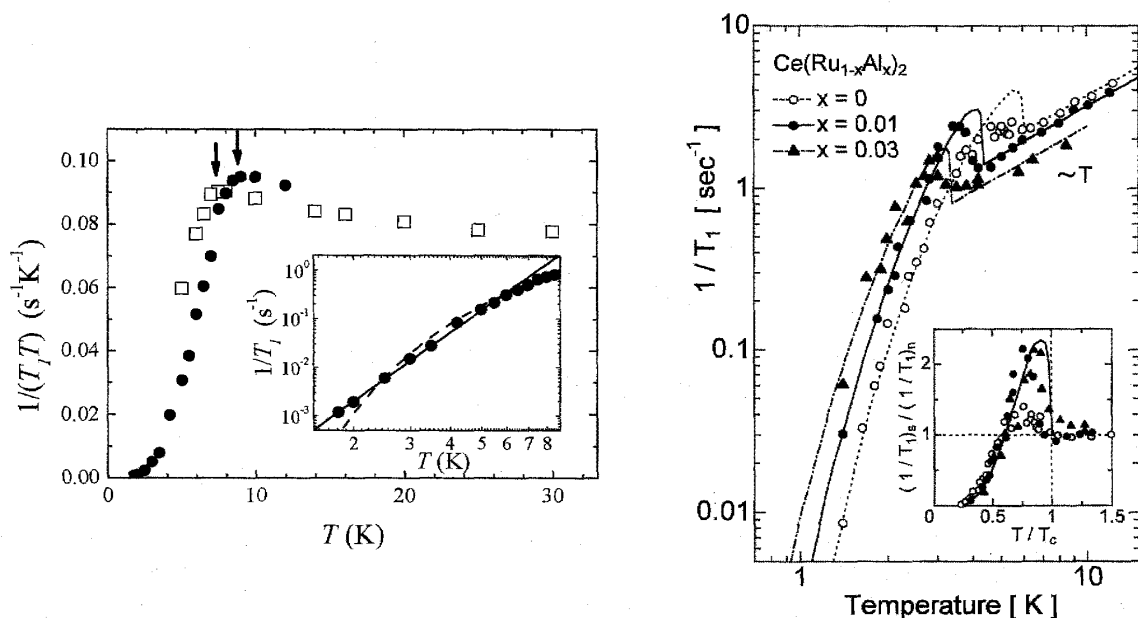


図12: (左): KO_2O_6 の O サイトの $1/T_1T$ の温度依存性 [23] (右): $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ の $1/T_1$ の温度依存性 [24]

次に β -パイロクロア KO_2O_6 の O サイトの T_1 の結果を示す (図12 (左))。[23] この物質はいわゆるラットリングと呼ばれるカゴ状構造に起因したイオンの非調和振動を持つことで知られている。K サイトの緩和率は格子振動と結合した四重極緩和が支配的であるのに対し、O サイトの緩和率は伝導電子による磁気緩和が支配的であると考えられている。K サイトでコヒーレンスピークが観測されないのは四重極緩和が支配的であることが理由として挙げられるが、図12のようにO サイトにおいてもコヒーレンスピークは明確に観測されない。これはイオンの非調和振動による強い散乱が準粒子の寿命を短くしているためだと解釈されており、コヒーレンスピークが観測されない一つの例である。

最後に異方的 s 波超伝導体の例を示す (図12 (右))。 CeRu_2 はBCS超伝導体であるが、その超伝導ギャップは異方的であることが報告されている。Ru-NQRを行うとその異方性を反映してコヒーレンスピークは非常に小さい。[24] この CeRu_2 にAlをわずかにドーピングすると、とたんに大きなピークが出現する。これは非磁性不純物による準粒子の散乱が超伝導ギャップの異方性を緩和したためだと解釈されており、不純物効果は異方的 s 波かノードを持つ異方的超伝導かの判別に役立つ。

3.2 異方的超伝導体

超伝導波動関数の軌道部分が s 波の対称性を持っていないものを異方的超伝導と呼んでいる。このような場合、超伝導ギャップは k 空間において特有の構造を持っており、 $1/T_1$ を再現するためにはギャップ関数を $\Delta(\theta, \phi)$ として $N_S(E)$ を次のように求め、 $1/T_1$ を計算することになる。

$$N_S(E) = \frac{N_0 E}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(\theta, \phi)}} \quad (3.4)$$

以下に代表的な例を紹介する。各超伝導ギャップの構造は図 13 に示されている。

(1) p 波 ABM 状態

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0(\hat{k}_x + i\hat{k}_y) \quad (3.5)$$

$$\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \sin \theta \exp(i\phi) \quad (3.6)$$

となり、極に $\Delta = 0$ の点（ポイントノード）が現れる。この時状態密度は

$$N_S(E) = \frac{N_0 E}{2\Delta_0} \ln \left| \frac{E + \Delta_0}{E - \Delta_0} \right| \propto E^2 \quad (E \rightarrow 0 \text{ のとき}) \quad (3.7)$$

となる。低温での $1/T_1$ は $N_S(E) \propto E^2$ を反映して

$$\frac{1}{T_1} \propto T^5 \quad (3.8)$$

となる。この状態は axial 状態とも呼ばれる。

(2) p 波 Polar 状態

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \hat{k}_z \quad (3.9)$$

$$\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \cos \theta \quad (3.10)$$

となり、赤道上で $\Delta = 0$ となる（ラインノード）。この時状態密度は

$$E < \Delta_0 \text{ に対して } N_S(E) = \frac{\pi}{2} \frac{N_0 E}{\Delta_0} \propto E \quad (3.11)$$

$$E > \Delta_0 \text{ に対して } N_S(E) = \frac{N_0 E}{\Delta_0} \sin^{-1} \frac{\Delta_0}{E} \quad (3.12)$$

となる。低温での $1/T_1$ は $N_S(E) \propto E$ を反映して

$$\frac{1}{T_1} \propto T^3 \quad (3.13)$$

となる。

(3) d 波超伝導

d 波の場合は超伝導ギャップの構造は p 波より複雑になり、以下のような例がある。[25, 26]

・立方対称 (Cubic) における 2 次元表現の一つ

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0(\hat{k}_x^2 + e^{2\pi i/3} \hat{k}_y^2 + e^{4\pi i/3} \hat{k}_z^2) \quad (3.14)$$

$$\Delta(\theta, \phi) = \frac{\Delta_0}{2} \left\{ (3 \cos^2 \theta - 1) + \sqrt{3} i \sin^2 \theta \cos 2\phi \right\} \quad (3.15)$$

- ・六方対称 (Hexagonal) における 2 次元表現の一つ

$$\Delta_{\mathbf{k}} = 2\Delta_0 \hat{k}_z (\hat{k}_x + i\hat{k}_y) \quad (3.16)$$

$$\Delta(\theta, \phi) = 2\Delta_0 \cos \theta \sin \theta \exp(i\phi) \quad (3.17)$$

- ・2次元 $d_{x^2-y^2}$ 波

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 (\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2) \quad (3.18)$$

$$\Delta(\phi) = \Delta_0 \cos 2\phi \quad (3.19)$$

立方対称の場合は八つのポイントノードを持ち、 $E \rightarrow 0$ において $N_S(E) \propto E^2$ となるので、低温で $1/T_1 \propto T^5$ となる。六方対称の場合は極でポイントノード、赤道でラインノードを持ち hybrid 型と呼ばれる。このポイントノードは $E \rightarrow 0$ において $N_S(E) \propto E^2$ を与えるが、 $N_S(E) \propto E$ を与えるラインノードに熱励起が支配され、低温で $1/T_1 \propto T^3$ となる。2次元 $d_{x^2-y^2}$ 波の場合は $E \rightarrow 0$ で $N_S(E) \propto E$ の関係を与え、 $1/T_1 \propto T^3$ となる。なお、 UPt_3 などで考えられている f 波超伝導はさらに複雑なギャップ関数になると考えられるが、 $\Delta(\theta, \phi)$ の関数が得られれば、 $1/T_1$ の温度変化は計算できる。

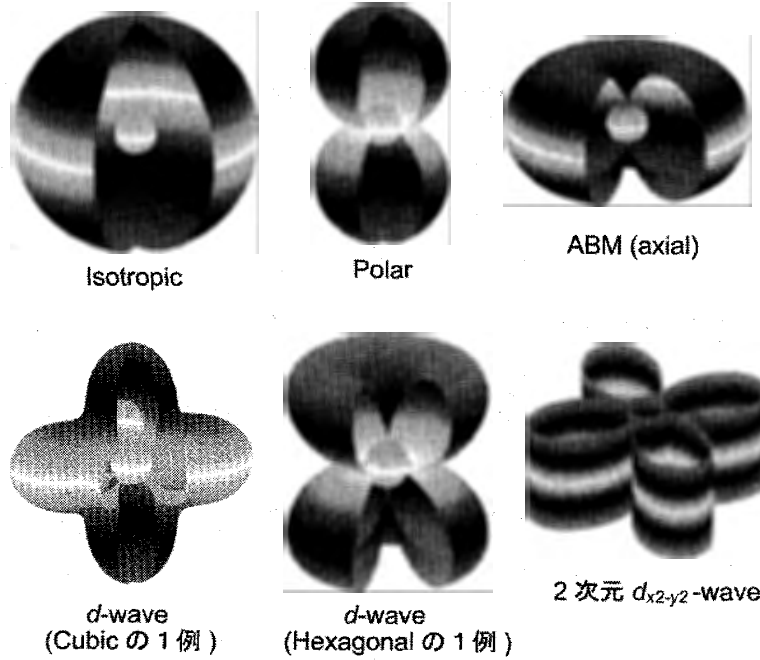


図 13: 各状態における超伝導ギャップ。中心にフェルミ面も図示している。

図 14 に s 波超伝導、ABM 状態、Polar 状態、2次元 d 波超伝導における状態密度のエネルギー依存性と $1/T_1$ の温度依存性、さらに超伝導ギャップの大きさ $\Delta_0/k_B T_c$ を変化させた時の $1/T_1$ の温度依存性を示す。Isotropic 以外の対称性では超伝導ギャップ内に有限の状態密度が残っているが、そのエネルギー依存性はギャップ構造に依存し、 $E \rightarrow 0$ で $N_S(E) \propto E^2$ もしくは $\propto E$ となる。Polar 状態と 2次元 d 波は $E \simeq \Delta_0$ 近傍は異なる構造をしているが、 $E \rightarrow 0$ では共に $N_S(E) \propto E$ となり低温の $1/T_1$ の温度依存性は T^3 となる。ABM 状態の場合は $N_S(E) \propto E^2$ のため、低温の $1/T_1$ の温度依存性は T^5 である。異方的超伝導の場合は超伝導波動関数の符号に \pm が存在するため、 $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Delta(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = 0$ となりコヒーレンス効果は消える。一般にラインノードであれば T^3 、ポイントノードであれば T^5 になるケースが多いが、厳密には $\Delta_{\mathbf{k}}$ がどのような関数になっているかが重要であり、ポイントノードでも T^3 を導く場合もある（例えば $\Delta_{\mathbf{k}} \propto (\hat{k}_x + i\hat{k}_y)^2$ で生じるポイントノードの場合）。また、中央の図で示されるようにコヒーレンスピークの有無を除けば T^5 の温度依存性と $\exp(-\Delta/k_B T)$ の温度依存性を区別するにはかなり低温の測定が必要になる。超伝導ギャップの大きさを変えた時の計算結果（右図）を見てみると全て低温では T^3 の依存性が見られるものの、 T_c 直下のベキはかなり異なる。 $\Delta/k_B T_c$ が 2 ~ 2.5 程度であれば比較的高い温度から T^3 に近い温度依存性が得られるが、強結合や弱結合ではベキの温度変化が見られる。例えば、 $\Delta/k_B T_c \sim 4$ 程度の大きなギャップを持つ銅酸化物高温超伝導体の T_c 直下の

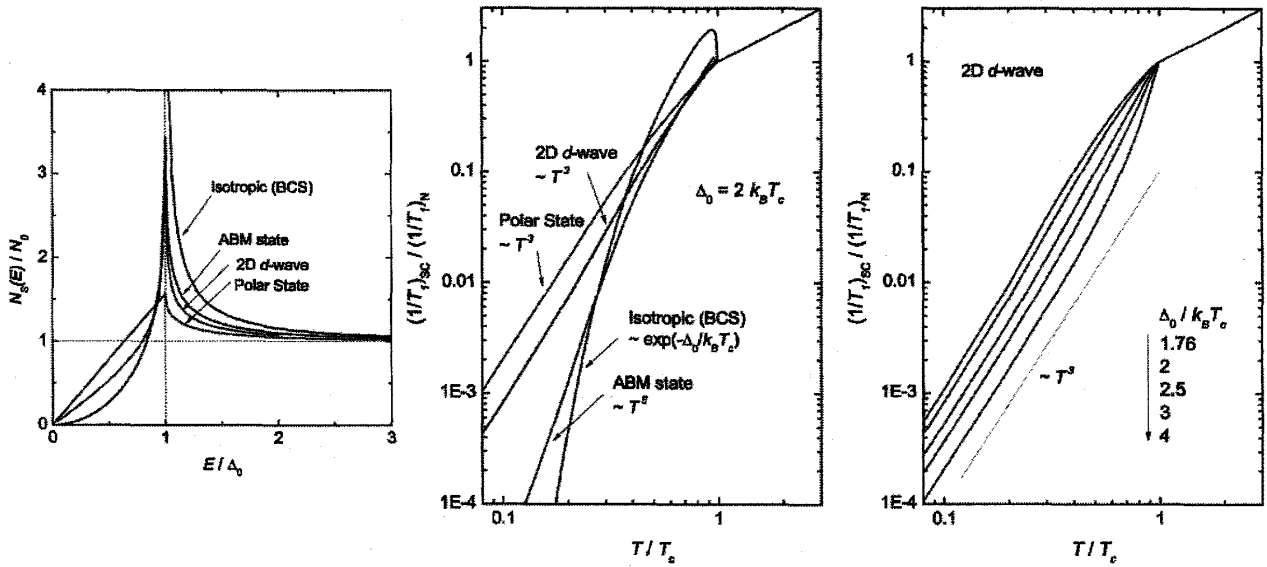


図 14: (左) 超伝導状態におけるフェルミエネルギーを基準とした状態密度、(中) 各ギャップ関数における $1/T_1$ の温度変化、(右) ギャップの大きさに対する依存性

$1/T_1$ は全く T^3 に乗らない。異方的超伝導の中には T_c よりすぐ下の温度から T^3 に従うものも多いが、それは $\Delta/k_B T_c$ が 2 ~ 2.5 程度のギャップが生み出した偶然の産物であると言える。以上のことからギャップ構造を反映した温度のベキが実現するのは熱励起が抑えられた低温であり、一般的にはおおよそ $T_c/3$ 以下での測定が必要である。

異方的超伝導として T_1 の指数関数以外の温度依存性が観測された初期の例は CeCu_2Si_2 と UBe_{13} である。[27, 28] 図 15 は CeCu_2Si_2 と UBe_{13} の $1/T_1$ の温度依存性であるが、 T_c 直下にコヒーレンスピークがないこと、低温まで $1/T_1 \sim T^3$ の温度依存性であることで明確に BCS 超伝導体とは異なる。その後、発見された異方的超伝導体は f 電子系に限れば UPt_3 [29]、 URu_2Si_2 [30]、 UPd_2Al_3 [31]、 Ce_{115} 系 [32, 33]、 CeIn_3 [34]、 Pu_{115} 系 [35, 36]、 NpPd_5Al_2 [37]、反転対称性が無い CePt_3Si [38]、 CeIrSi_3 [39]、強磁性超伝導体 UGe_2 [40]、 UCoGe [41] ではいずれも $1/T_1 \propto T^3$ の依存性もしくは残留状態密度を取り入れたラインノードのモデルでの再現が確認されている。

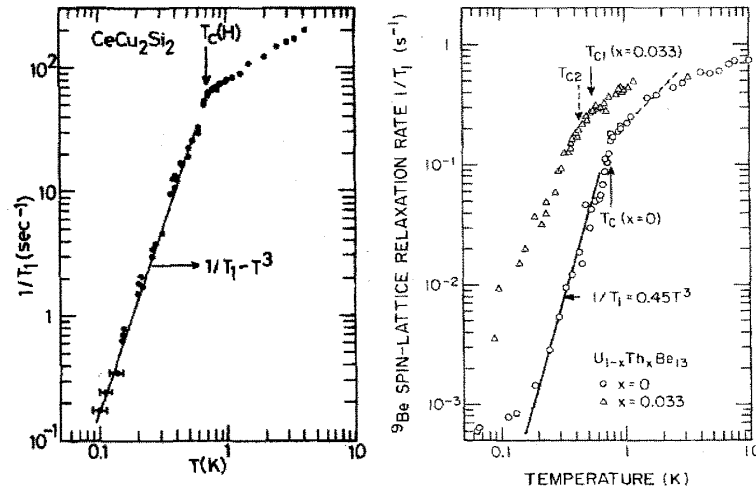


図 15: CeCu_2Si_2 と UBe_{13} の $1/T_1$ の温度変化 [27, 28]

異方的超伝導の特徴として非磁性不純物による残留状態密度が挙げられる。異方的超伝導において非磁性ポテンシャルによる散乱は pair breaking として働き、 T_c を下げる。図 16 は様々な異方的ギャップに対して不純物散乱をユニタリティー極限として扱った際のフェルミエネルギー近傍の状態密度であるが、どのケースにおいても散乱が増えるほど $E \rightarrow 0$ の有限の残留状態密度が増大することが分かる。[42] この残留状態密度は低温で $1/T_1 \propto T$ の温度依存性を与え

る。一方、BCS 超伝導は非磁性不純物の影響を大きく受けないが、磁性不純物を Born 近似で取り扱った場合の計算結果が右図である。[43] 磁性不純物は pair breaking として働きギャップはつぶれるが、超伝導ギャップがほぼ消失するまで $E \rightarrow 0$ に有限の状態密度は生じないことが分かる。

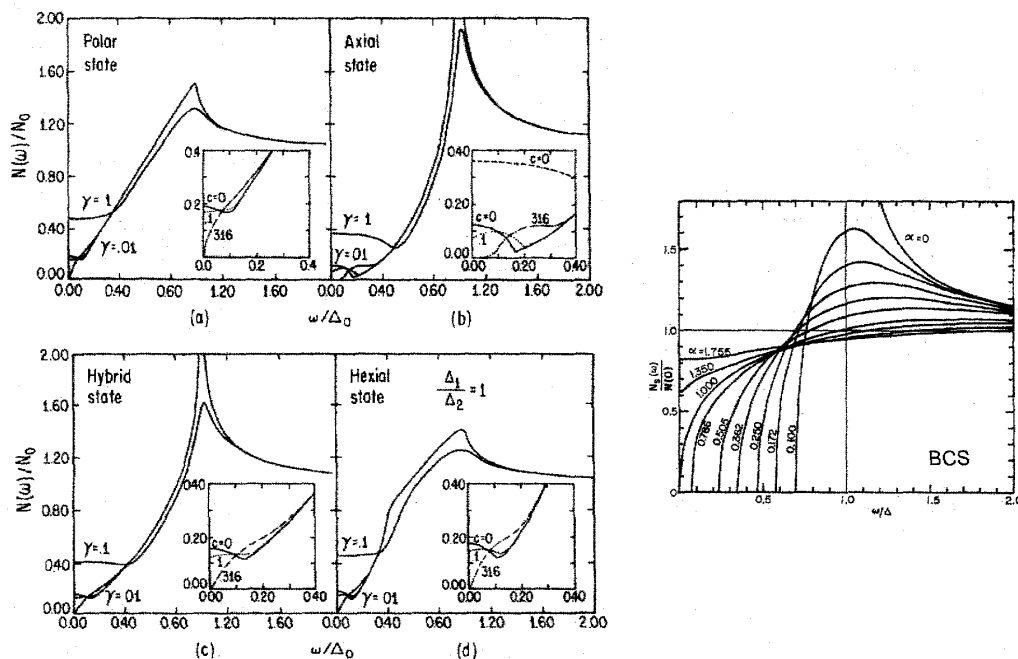


図 16: (左) ユニタリティ極限での非磁性不純物に対する異方的超伝導の状態密度 [42] (右) 磁性不純物に対する BCS 超伝導体の状態密度 [43]

その効果が現れる例として Sr_2RuO_4 の結果を紹介する (図 17)。[44] T_c の異なる 2 つの試料の $1/T_1$ はかなり対照的であり、 $T_c = 1.48 \text{ K}$ のものは低温で $1/T_1 \propto T^3$ に従っているが、対して $T_c = 0.7 \text{ K}$ のものはかなり大きな T に比例する依存性が確認でき、大きな残留状態密度が残っていることが分かる。逆に言うと、不純物効果により残留状態密度が出現するかどうかでノードの有無や超伝導ギャップの低エネルギー領域の構造に関する情報が得ることが出来る。

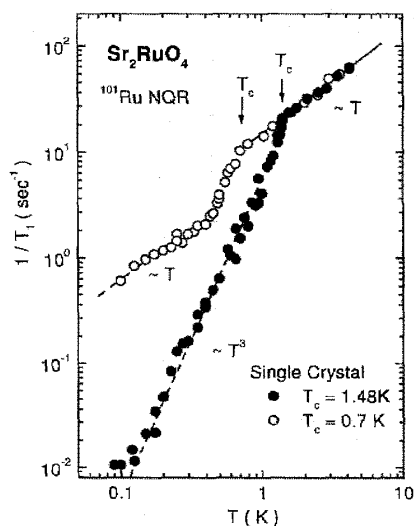


図 17: Sr_2RuO_4 の $1/T_1$ の試料依存性 [44]

3.3 局在性が強い系の問題：PrOs₄Sb₁₂

重い電子系超伝導体の多くは f 電子の局在性と遍歴性が拮抗した領域で出現している。多くの重い電子系超伝導体は低温で近藤効果がコヒーレンスな状態になり遍歴的になった状態で超伝導が出現していると解釈され、超伝導状態では $1/T_1 \propto T^3$ の温度依存性を示す。対照的に、明確な遍歴描像に移り変わらずに超伝導転移を起こす例としてスクッテルダイト化合物 PrOs₄Sb₁₂ が挙げられる。[45]

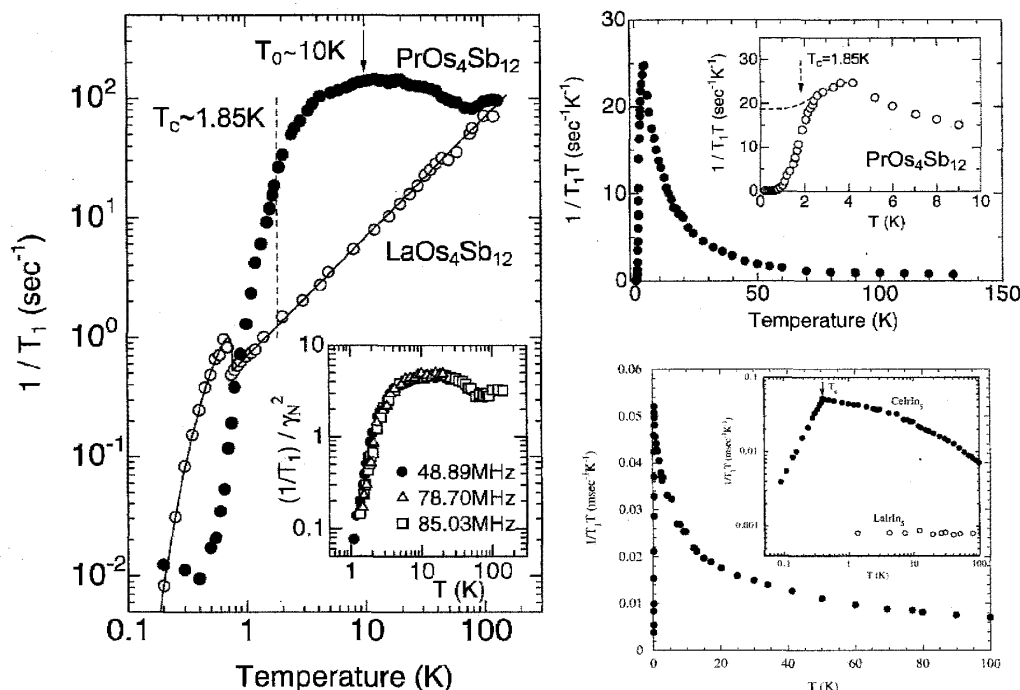


図 18: PrOs₄Sb₁₂ の $1/T_1T$ の温度依存性 [45] と CeIrIn₅ との比較 [32]

図 18 に示すように PrOs₄Sb₁₂ の $1/T_1$ は T_c 直下にコヒーレンスピークを示さず指数関数的に減少する。コヒーレンスピークの欠如は類似物質の LaOs₄Sb₁₂ の結果とは対照的であり、この系の異常な超伝導状態を示唆している。この物質では $4f$ 電子の四極子揺らぎやラットリングの存在が指摘されているが、 T_1 は磁気揺らぎに支配されており、電気的な緩和のためにコヒーレンスピークが消失している訳ではない。しかしながら、問題点は Pr- $4f$ 電子の局在性の強さである。超伝導状態を純粹に議論するためには低温での緩和が準粒子に支配されていなければならない。例えば先に紹介した CeCu₂Si₂ ではコヒーレンス近藤温度 ~ 20 K 以下で f 電子は局在描像から遍歴描像に移り変わり、 T_c 直上では T_1T = 一定の金属的振る舞いが確認されるため、緩和が準粒子によって支配されていることが分かる。右下に示した CeIrIn₅ は T_1T = 一定ではなく、低温に向けて緩やかに増大を続けているが、この振る舞いはスピン揺らぎの理論 [SCR (Self-Consistent Renormalization) 理論] による説明が可能で、遍歴電子の磁気揺らぎによる緩和と考えると良い。[32] ところが、PrOs₄Sb₁₂ の $1/T_1T$ の温度変化を見ると、明らかに 4 K 付近にピークを持っており、これは磁化率などの対応から局在性の強い $4f$ 電子の 1 重項基底状態 - 3 重項励起状態の結晶場分裂を反映した異常であると解釈できる。つまり、 $1/T_1$ に準粒子の寄与がどれだけ含まれているのかを区別することは容易ではない。なお、この論文 [45] では、結晶場励起の寄与を温度に対して指数関数的変化と仮定し差し引くことで準粒子の寄与を議論しており、超伝導ギャップは等方的と結論付けているが、解析に仮定が必要となるという問題点が残る。また、その後、置換系 Pr(Os,Ru)₄Sb₁₂ 及び (Pr,Lu)₄Sb₁₂ における残留 T_1T = 一定の観測や圧力下における $1/T_1 \propto T^5$ の観測からノードの存在も指摘されている。[46, 47, 48]

3.4 鉄系超伝導体の例

鉄系超伝導体は鉄の d 軌道に起因する multiband の特徴が顕著に現れる系である。多くの鉄系超伝導体では大きさの異なる複数の等方的ギャップが存在していることはコンセンサスが得られていると思われるが、バンド間で超伝導波動関

数の符号が変わる s^{+-} 波か、変わらない s^{++} 波かの結論は出ていない。また、Fe 面からの As や P の高さが低い系ではノードが出現する点も鉄系超伝導体の特徴である。ここでは全てを紹介できないが、いくつかの超伝導状態における $1/T_1$ の温度依存性を紹介したいと思う。

まずは s^{+-} 波における $1/T_1$ のモデルについて説明する。[49]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{\hbar} \frac{A^2}{N^2} \int_0^\infty \{ (W_{GG}(E) + W_{FF}(E)) \times f(E)(1-f(E)) \} dE \quad (3.20)$$

$$W_{GG}(E) = \left[\left\langle \text{Re} \left(\frac{E + i\eta}{\sqrt{(E + i\eta)^2 - \Delta(\mathbf{k}_F)^2}} \right) \right\rangle_{\text{FS}} \right]^2 \quad (3.21)$$

$$W_{FF}(E) = \left[\left\langle \text{Re} \left(\frac{1}{\sqrt{(E + i\eta)^2 - \Delta(\mathbf{k}_F)^2}} \right) \times \Delta(\mathbf{k}_F) \right\rangle_{\text{FS}} \right]^2 \quad (3.22)$$

ここで、 W_{GG} は通常の状態密度、 W_{FF} は異常状態密度と関係する項である。 η は不純物散乱によるばやけであり、 s^{+-} の場合は符号が変わるバンド間にノードが存在すると見なせるため、残留状態密度の原因となる。 $\langle \dots \rangle_{\text{FS}}$ はフェルミ面の異なるバンドについて和をとることであり、超伝導波動関数の符号のため、コヒーレンス効果は+のバンドと-のバンドで打ち消し合い消失する。

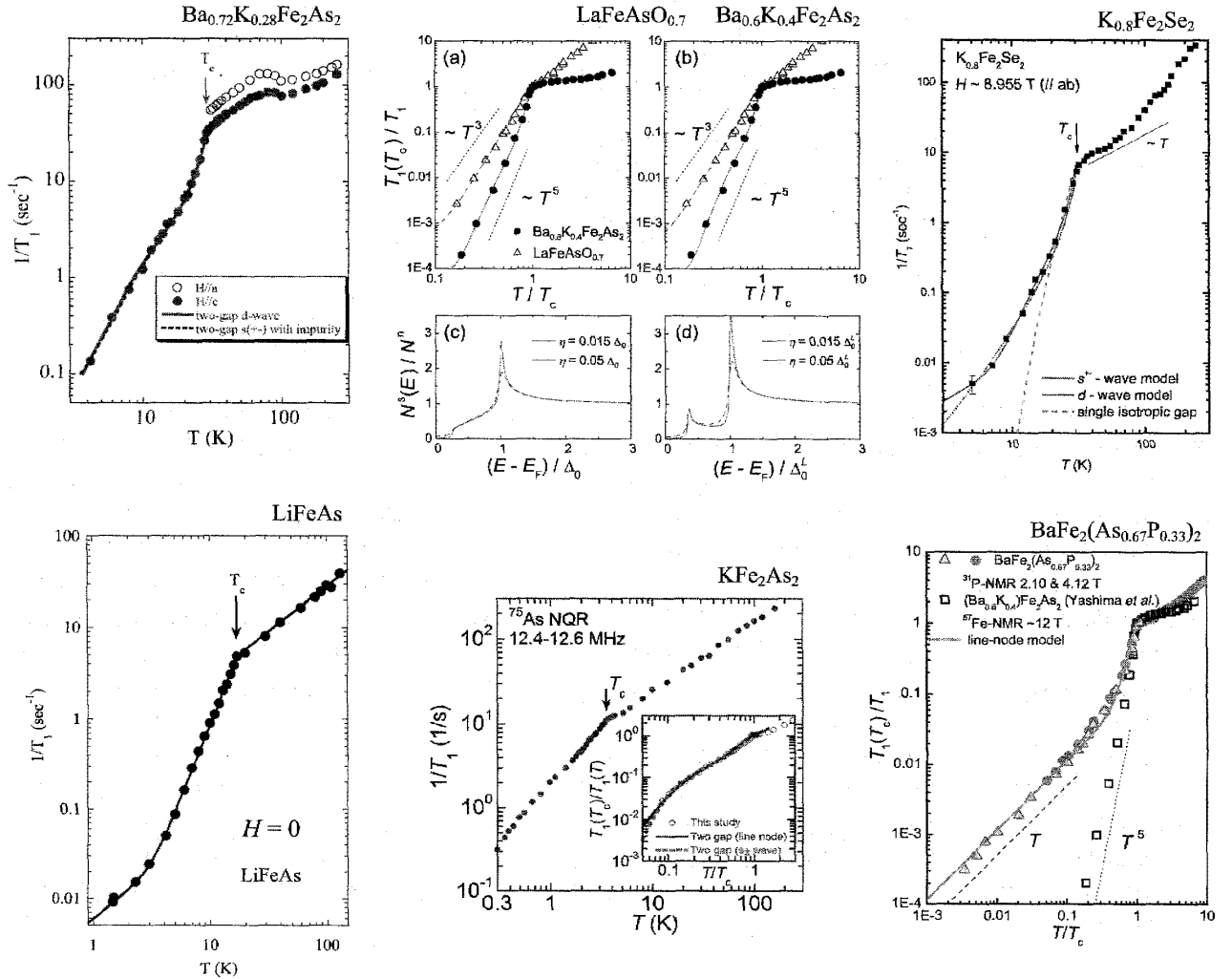


図 19: 様々な鉄系超伝導体に対する $1/T_1$ の温度依存性 [50, 51, 52, 53, 54, 55]

図 19 に示される通り、いくつかの鉄系超伝導体において s^{+-} の大きさの異なる 2 種類のギャップを仮定して fitting が行われている。[50, 51, 52, 53, 54] 鉄系超伝導体の $1/T_1$ は物質によって温度に対するべきが異なる振る舞いが観測さ

れるが、ほぼ s^{+-} 波モデルで再現できる。例えば $\text{LaFeAsO}_{0.7}$ の T^3 的な振る舞いも $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の T^5 的な振る舞いも超伝導ギャップの大きさと異なるバンド間の状態密度の比を変えることで再現できる。しかしながら、逆に言う fitting parameter が多いために parameter の同定が困難になるケースもある。例えば左の $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$ は 10 K 程度に肩構造を持つため、大きさの異なる multigap 状態であることが示唆される。[51] しかしながら、 d 波の 2 gap モデルと s^{+-} の 2 gap モデルはほぼ重なっており、この実験からでは区別が出来ない。これは KFe_2As_2 や $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ でも同様であり、 $1/T_1$ の結果だけからギャップ構造をただ一つに特定することは難しい。[50, 54]² 磁場依存性や不純物依存性の精密な測定はギャップ構造の同定に重要な情報を与えると期待されるが、基本的にはこのような multigap の超伝導体では NMR 以外の測定手法と相補的にギャップ構造を決めることが重要となってくるであろう。実際に KFe_2As_2 では比熱測定の結果も含めてラインノードの存在が指摘されている。[50] また、 LiFeAs ではゼロ磁場での測定にもかかわらず低温で $T_1 T$ が一定になる振舞いが観測されており、これは s^{+-} 波に特有の残留状態密度であると考えられている。[53]

明確にノードの存在を示唆している物質として $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ が挙げられる。[55] Fe 面からの As や P の高さが下がると nesting 条件の変化からノードが出現することは理論的に示唆されており、[56] それと対応するように P をドーピングし、(As,P) サイトの高さを減らした $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ においては低温で $T_1 T = \text{一定}$ の振る舞いが観測されており、残留状態密度を考慮したラインノードのモデルで再現できる。これは As サイトが高い (B,K) Fe_2As_2 の結果とは対照的であり、鉄系の multiband の特徴を表わす結果である。

3.5 磁性と超伝導の共存

NMR の特徴を活かした実験として磁性と超伝導の共存が挙げられる。物質が基底状態で磁気秩序と超伝導を示す場合、それが空間的に相分離して混在しているのか、それとも同一空間で共存しているのかを明らかにすることはマクロ測定では困難である。比熱測定で両者の相転移がバルクのものであるという結果を出すことは出来るが、微視的手法である NMR はより直接的な証拠を示すことが可能である。具体的には内部磁場の存在はスペクトルから確認し、その内部磁場を感じている核スピンの T_1 を測定すれば、超伝導ギャップの有無が分かる。以下に代表的ないくつかの例を紹介する。

・ UPd_2Al_3 における反強磁性と超伝導の共存

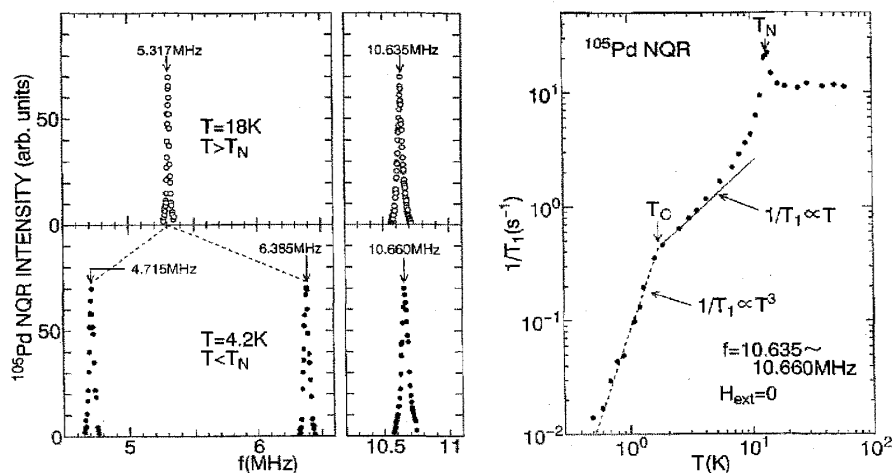


図 20: UPd_2Al_3 の反強磁性秩序に対するスペクトルの変化と $1/T_1$ の温度依存性 [57]

図 20 は Pd-NQR の結果 [57] であるが、Pd は核スピン $I = 5/2$ であるため、常磁性状態の NQR としては $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移と $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移に対応する 2 本のスペクトルが観測される。 $T_N = 14.5$ K 以下の反強磁性状態では Pd サイトに電場勾配の主軸と垂直方向の内部磁場が発生し、そのため $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移は大きく分裂し、 $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移はわずかにシフトする。このことから、反強磁性状態は試料中で均一に起こっていることが分かる。一方、 $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移で測定された $1/T_1$ は T_N における臨界発散と T_C 以下の減少、すなわち超伝導ギャップの形成を明確に示してい

² $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [54] では s^{+-} 波と $d_{x^2-y^2}$ 波のモデルを試みているが、光電子分光により報告されたフェルミ面に基づく両者とは異なる超伝導ギャップがいくつか提案されており、現在のところそれらの整合性について決着はしていない。

る。以上のことから、 UPd_2Al_3 において反強磁性秩序と超伝導が微視的に共存していることが結論付けられている。

・ CeRhIn_5 における反強磁性と超伝導の共存

Ce 系の共存の例として有名なのは CeRhIn_5 である。反強磁性体である CeRhIn_5 は加圧により反強磁性が消失し、超伝導を示すが、反強磁性消失の手前で超伝導と共存することが確認されている。図 21 は 1.6 GPa の In(1) サイトの $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移に対する NQR スペクトルと $1/T_1$ の結果 [58] であるが、スペクトルは T_N 以下でブロードになりながら明確に分裂していることから内部磁場が出現していることが分かる。 T_1 は反強磁性状態では分裂したスペクトルのピーク、すなわち内部磁場を感じているサイトで測定されている。 $1/T_1$ の温度変化を見ると、 T_N で磁気励起にギャップを開いた後、超伝導転移に対応する温度でさらにギャップが開いていることが分かる。このことから、 CeRhIn_5 においても超伝導と反強磁性が微視的に共存していることが結論付けられている。また、 UPd_2Al_3 が T_c 以下広い温度範囲で T^3 の振る舞いが観測されているのに対し、 CeRhIn_5 では非常に大きな残留状態密度が確認できる。更なる加圧下でこの残留状態密度は減少することから、不純物散乱で生じたものではなく、共存状態に本質的な振る舞いであり、U 系との違いはその電子状態の違いに由来しているのではないかと考えられている。また、臨界圧近傍の精密な測定から 4 本の 2 次相転移点が変わる 4 重臨界点の存在が確かめられている。[59] 同様に圧力 NQR を用いて反強磁性と超伝導の共存について確かめた例に CeIn_3 [34]、 CePt_3Si [16] や CeNiGe_3 [60] などがある。

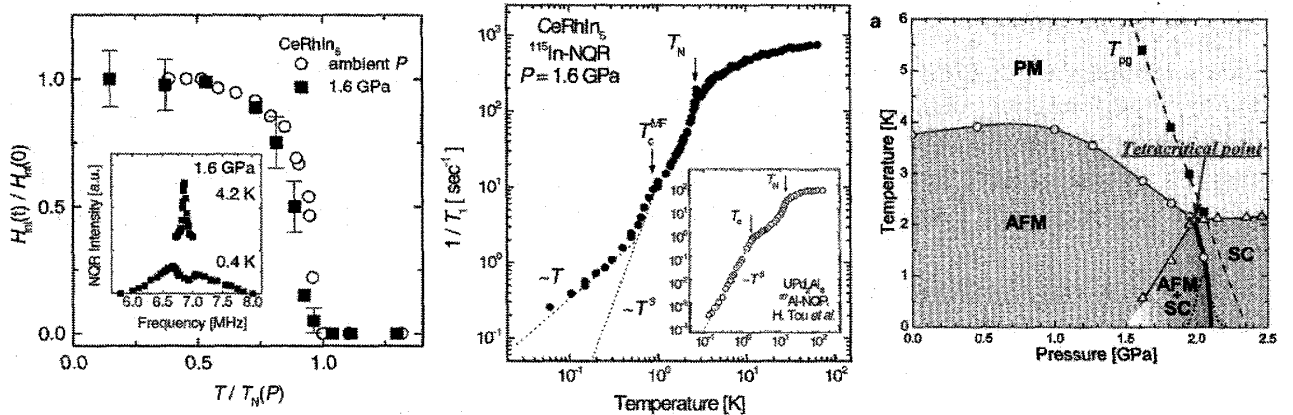


図 21: CeRhIn_5 の反強磁性秩序に対するスペクトルの変化と $1/T_1$ の温度依存性、及び得られた相図 [58, 59]

・ UGe_2 における強磁性と超伝導の共存

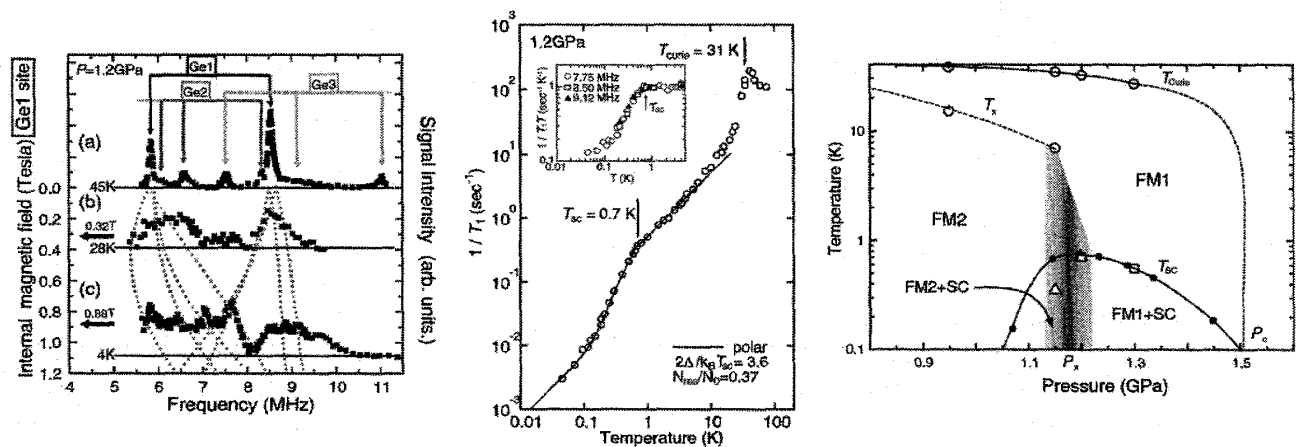


図 22: UGe_2 の強磁性秩序に対するスペクトルの変化と $1/T_1$ の温度依存性、及び得られた相図 [40]

最後に強磁性と超伝導の共存の例として UGe_2 の結果を紹介する。図 22 は Ge-NQR の結果 [40] であるが、結晶中に Ge が 3 サイトあること、Ge の核スピンの $I = 9/2$ と大きいことを反映してスペクトルはかなり複雑である。ちなみに ^{73}Ge の自然存在比は 7.7% と小さいため、enrich した Ge を用いて試料は作製されている。バンド計算を基にして見積もられた電場勾配を参考にしてスペクトルの site assignment は行われており、(a) 常磁性状態と (b, c) 内部磁場を考慮した強磁性状態のスペクトルも大まかには再現できている。 $1/T_1$ の温度変化は高温の ~ 8.5 MHz から低温の ~ 7.75 MHz まではスペクトルのピークで測定され、少なくとも常磁性状態では 7.75 MHz に大きな信号強度は無いため、強磁性状態では内部磁場を感じたサイトで $1/T_1$ は測定されている。その結果を見ると、 $T_{\text{Curie}} = 31$ K で臨界発散を示した後、 $T_{\text{sc}} = 0.7$ K で明確な $1/T_1$ の減少が確認できる。また、異なる周波数で $1/T_1$ を測定しても同様の温度依存性が得られることから強磁性秩序と超伝導が微視的に共存していると結論付けられる。NMR 測定から得られた相図からは弱偏極の FM1 で高い T_{sc} の超伝導が共存し、強偏極の FM2 においても超伝導は共存しているものの T_{sc} はバルクで観測されるものより低く観測されている。また、純良度を向上させた試料を用いた測定からノンユニタリー状態についての議論もされている。[61] 最近では UCoGe の Co-NQR 測定からよりクリアな強磁性と超伝導の共存についての報告もなされている。[41]

4 終わりに

本テキストを書くにあたり、1997 年の若手秋の学校テキスト（藤秀樹氏、石田憲二氏執筆部分）を参考にするべく読み返してみると、当時は UPt_3 のスピン 3 重項超伝導を支持する単結晶 NMR の結果が出た直後で、 Sr_2RuO_4 の Knight shift の結果はまだ公表されていないような記述でした。重い電子系の超伝導体に関しては U 系で 5 つ、Ce 系で唯一 CeCu_2Si_2 のみの記述であり、その後の数多くの非従来型の超伝導体の発見に今更ながら驚きを覚えた次第です。多くの個性的な超伝導体の NMR 測定に対して、それぞれの要点を紹介する形をとりましたが、本来、引用すべき重要な結果を見逃しておりましたら、ここにお詫びいたします。ますます多種多様になっていく超伝導体の研究において NMR が果たす役割は大きいと期待していますが、multigap 超伝導体や局在性の強い超伝導体など NMR 測定だけで超伝導対称性を同定することが困難な物質も存在することも事実であり、その事を念頭に置いて研究を進めることが重要であると感じます。

終りになりましたが、今回、このような機会を与えて下さりまして関係者の方々にお礼を申し上げます。また、藤秀樹氏、石田憲二氏、井澤公一氏には本テキストの執筆にあたりまして、色々と教えて頂くことが多く感謝いたします。

参考文献

- [1] E. L. Hahn: Phys. Rev. **80**, (1950) 580.
- [2] J. Korringa: Physica **16**, (1950) 601.
- [3] T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn. **18**, (1963) 516.
- [4] T. Moriya: Prog. Theor. Phys. **16**, (1956) 23.
- [5] R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **12**, (1957) 570.
- [6] R. H. Hammond and G. M. Kelly: Phys. Rev. Lett. **18**, (1967) 156.
- [7] H.L. Fine, M. Lipsicas, and M. Strongin: Phys. Lett. A **29**, (1969) 366.
- [8] K. Machida, T. Nishira, and T. Ohmi: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, (1999) 3364.
- [9] Y. Kohori, T. Kohara, H. Shibai, Y. Oda, T. Kaneko, Y. Kitaoka, and K. Asayama: J. Phys. Soc. Jpn. **56**, (1987) 2263.
- [10] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, and K. Maezawa: Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 1374.
- [11] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, Y. Haga, and K. Maezawa: Phys. Rev. Lett. **80**, (1998) 3129.

- [12] H. Ikeda and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, (1997) 3714.
- [13] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: Nature **396**, (1998) 658.
- [14] H. Murakawa, K. Ishida, K. Kitagawa, Z.Q. Mao, and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **93**, (2004) 167004.
- [15] K. Ishida, D. Ozaki, T. Kamatsuka, H. Tou, M. Kyogaku, Y. Kitaoka, N. Tateiwa, N. K. Sato, N. Aso, C. Geibel, and F. Steglich: Phys. Rev. Lett. **89**, (2002) 037002.
- [16] M. Yogi, H. Mukuda, Y. Kitaoka, S. Hashimoto, T. Yasuda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Ōnuki, P. Rogl, and E. Bauer: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, (2006) 013709.
- [17] M. Nishiyama, Y. Inada, and G. -q. Zheng: Phys. Rev. Lett. **98**, (2007) 047002.
- [18] H. Mukuda, T. Ohara, M. Yashima, Y. Kitaoka, R. Settai, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, and E. E. Haller: Phys. Rev. Lett. **104**, (2010) 017002.
- [19] Y. Masuda and A. G. Redfield: Phys. Rev. **125**, (1962) 159.
- [20] L. C. Hebel and C. P. Slichter: Phys. Rev. **113**, (1959) 1504.
- [21] H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muranaka, N. Nakagawa, H. Takagiwa, and J. Akimitsu: Phys. Rev. B **66**, (2002) 064516.
- [22] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, M. Kyogaku, K. Ishida, K. Asayama, and T. Ohtani: J. Phys. Soc. Jpn. **61**, (1992) 3054.
- [23] M. Yoshida, K. Arai, R. Kaido, M. Takigawa, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi: Phys. Rev. Lett. **98**, (2007) 197002.
- [24] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, and K. Asayama: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, (1998) 2101.
- [25] G. E. Volovik and L. P. Gor'kov: Sov. Phys. JETP **61**, (1985) 843.
- [26] H. Monien, K. Scharnberg, L. Tewordt, and D. Walker: Solid State Commun. **61**, (1987) 581.
- [27] Y. Kitaoka, K. Ueda, T. Kohara, K. Asayama, Y. Ōnuki, T. Komatsubara: J. Mag. Mag. Mat. **52**, (1985) 341.
- [28] D. E. MacLaughlin, C. Tien, W. G. Clark, M. D. Lan, Z. Fisk, J. L. Smith, and H. R. Ott: Phys. Rev. Lett. **53**, (1984) 1833.
- [29] Y. Kohori, T. Kohara, H. Shibai, Y. Oda, Y. Kitaoka, and K. Asayama: J. Phys. Soc. Jpn. **57**, (1988) 395.
- [30] K. Matsuda, Y. Kohori, and T. Kohara: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, (1996) 679.
- [31] M. Kyogaku, Y. Kitaoka, K. Asayama, C. Geibel, C. Schank, and F. Steglich: J. Phys. Soc. Jpn. **61**, (1992) 2660.
- [32] G.-q. Zheng, K. Tanabe, T. Mito, S. Kawasaki, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, and Y. Ōnuki: Phys. Rev. Lett. **86**, (2001) 4664.
- [33] Y. Kohori, Y. Yamato, Y. Iwamoto, T. Kohara, E. D. Bauer, M. B. Maple, and J. L. Sarrao: Phys. Rev. B **64**, (2001) 134526.
- [34] S. Kawasaki, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Takeda, K. Shimizu, Y. Oishi, M. Takata, T. C. Kobayashi, H. Harima, S. Araki, H. Shishido, R. Settai, and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B **77**, (2008) 064508.
- [35] N. J. Curro, T. Caldwell, E. D. Bauer, L. A. Morales, M. J. Graf, Y. Bang, A. V. Balatsky, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao: Nature **434**, (2005) 622.
- [36] H. Sakai, Y. Tokunaga, T. Fujimoto, S. Kambe, R. E. Walstedt, H. Yasuoka, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, K. Nakajima, Y. Arai, T. D. Matsuda, Y. Haga, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, (2005) 1710.

- [37] H. Chudo, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, Y. Haga, S. Ikeda, T. D. Matsuda, Y. Ōnuki, and H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, (2008) 083702.
- [38] H. Mukuda, S. Nishide, A. Harada, K. Iwasaki, M. Yogi, M. Yashima, Y. Kitaoka, M. Tsujino, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Ōnuki, E. Bauer, K. M. Itoh, and E. E. Haller: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 014705.
- [39] H. Mukuda, T. Fujii, T. Ohara, A. Harada, M. Yashima, Y. Kitaoka, Y. Okuda, R. Settai, and Y. Ōnuki: Phys. Rev. Lett. **100**, (2008) 107003.
- [40] H. Kotegawa, A. Harada, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, (2005) 705.
- [41] T. Ohta, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, (2010) 023707.
- [42] P. J. Hirschfeld, P. Wölfle, and D. Einzel: Phys. Rev. B **37**, (1988) 83.
- [43] V. Ambegaokar and A. Griffin: Phys. Rev. **137**, (1965) A1151.
- [44] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **84**, (2000) 5387.
- [45] H. Kotegawa, M. Yogi, Y. Imamura, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, S. Ohsaki, H. Sugawara, Y. Aoki, and H. Sato: Phys. Rev. Lett. **90**, (2003) 027001.
- [46] M. Nishiyama, T. Kato, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, H. Harima, and G. -q. Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, (2005) 1938.
- [47] M. Yogi, T. Nagai, Y. Imamura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, D. Kikuchi, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, (2006) 124702.
- [48] K. Katayama, S. Kawasaki, M. Nishiyama, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, and G. -q. Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, (2007) 023701.
- [49] Y. Nagai, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura, and M. Machida: New J. Phys. **10**, (2008) 103026.
- [50] H. Fukazawa, Y. Yamada, K. Kondo, T. Saito, Y. Kohori, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, H. Kito, P. M. Shirage, K. Kihou, N. Takeshita, C.-H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 083712.
- [51] K. Matano, Z. Li, G. L. Sun, D. L. Sun, C. T. Lin, M. Ichioka, and G. -q. Zheng: EPL **87**, (2009) 27012.
- [52] M. Yashima, H. Nishimura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, K. Kihou, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 103702.
- [53] Z. Li, Y. Ooe, X.-C. Wang, Q.-Q. Liu, C.-Q. Jin, M. Ichioka, and G.-q. Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, (2010) 083702.
- [54] H. Kotegawa, Y. Hara, H. Nohara, H. Tou, Y. Mizuguchi, H. Takeya, and Y. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, (2011) 043708.
- [55] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima: Phys. Rev. B **81**, (2010) 020503(R).
- [56] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki: Phys. Rev. B **79**, (2009) 224511.
- [57] K. Matsuda, Y. Kohori, and T. Kohara: Phys. Rev. B **55**, (1997) 15223.
- [58] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, and Y. Ōnuki: Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 137001.

- [59] M. Yashima, S. Kawasaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Shishido, R. Settai, and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B **76**, (2007) 020509.
- [60] A. Harada, H. Mukuda, Y. Kitaoka, A. Thamizhave, Y. Okuda, R. Settai, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, (2008) 103710.
- [61] A. Harada, S. Kawasaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: Phys. Rev. B **75**, (2007) 140502(R).

テキスト全般に関して以下の図書、資料を参考にさせていただきました。

- (1) 朝山邦輔：遍歴電子系の核磁気共鳴　—金属磁性と超伝導—（裳華房、2002 年）
- (2) 益田義賀：核磁気共鳴の基礎　（丸善、1985 年）
- (3) C. P. Slichter: Principles of Magnetic Resonance　（Springer Verlag、1978 年）
- (4) 金森順次郎：磁性　（槇書店、1965 年）
- (5) 上田和夫、大貫惇睦：重い電子系の物理　（裳華房、1998 年）
- (6) 石田憲二：若手秋の学校 p.64　（1997 年）
- (7) 藤秀樹：若手秋の学校 p.33　（1997 年）